

Polymerbürsten-dekorierte Nanopartikel



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)


genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Dipl.-Ing. Markus Mazurowski
aus Mainz

Referent:	Prof. Dr. M. Rehahn
Korreferent:	Prof. Dr. M. Biesalski
Tag der Einreichung:	11. Februar 2016
Tag der mündlichen Prüfung:	25. April 2016

Darmstadt 2016

D17



Die vorliegende Arbeit wurde am Ernst-Berl-Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn in der Zeit von Dezember 2008 bis Dezember 2012 durchgeführt.

Teile dieser Arbeit sind bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht:

- M. Mazurowski, M. Gallei, J. Li, H. Didzoleit, B. Stühn, M. Rehahn: "Redox-Responsive Polymer Brushes Grafted from Polystyrene Nanoparticles by Means of Surface Initiated Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules* **2012**, 45, 8970–8981, [doi: 10.1021/ma3020195](https://doi.org/10.1021/ma3020195).
- M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn: "Convenient Quantification of Accessible Surface-Attached ATRP Initiators and RAFT Chain Transfer Agents on Cross-Linked Polystyrene Nanoparticles", *Macro Letter* **2012**, 1, 1362–1366, [doi: 10.1021/mz300523y](https://doi.org/10.1021/mz300523y).
- M. Mazurowski, K. Sondergeld, J. Elbert, C. J. Kim, J. Li, M. Gallei, B. Stühn, M. Rehahn: "Polystyrene Brushes on Fully Deuterated Organic Nanoparticles by Means of Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization": *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 214, 1094–1106, [doi:10.1002/macp.201200733](https://doi.org/10.1002/macp.201200733).
- J. Elbert; M. Mazurowski; M. Gallei; J. Li; B. Stühn; M. Rehahn: "Redox-Responsive Polymers Grafted on Silica and Polystyrene Nanoparticles by Means of Living and Controlled Polymerization" *Macromolecular Chemistry and Physics* **2013**, 2, F19-20.
- C. J. Kim, M. Kraska, M. Mazurowski, K. Sondergeld, M. Gallei, M. Rehahn and B. Stühn: "Polymer Chain Conformation on Deuterated Polystyrene Nanoparticles Investigated by SANS" *Soft Materials* **2014**, 12, S41-S48, [doi:10.1080/1539445X.2014.930047](https://doi.org/10.1080/1539445X.2014.930047).

Ebenfalls sind durch Kooperationen weitere Veröffentlichungen entstanden, die inhaltlich nicht Gegenstand der vorliegenden Arbeit sind:

- R.H. Staff, M. Gallei, M. Mazurowski, M. Rehahn, R. Berger, K. Landfester, D. Crespy: "Patchy nanocapsules of poly(vinylferrocene)-based block copolymers for redox-responsive release", *ACS Nano* **2012**, 6, 9042–9049, [doi: 10.1021/nn3031589](https://doi.org/10.1021/nn3031589).
- C. Tonhauser, M. Mazurowski, M. Rehahn, M. Gallei, H. Frey: "Water-soluble poly(vinylferrocene)-b-poly(ethylene oxide) diblock and miktoarm star polymers", *Macromolecules* **2012**, 45, 3409–3418, [doi: 10.1021/ma3000048](https://doi.org/10.1021/ma3000048).
- C. J. Kim, K. Sondergeld, M. Mazurowski, M. Gallei, M. Rehahn, T. Spehr, H. Frielinghaus, Bernd Stühn: "Synthesis and Characterization of Polystyrene Chains on the Surface of Silica Nanoparticles: Comparison of SANS, SAXS and DLS results", *Colloid and Polymer Science* **2013**, 291, 2087-2099 [doi:10.1007/s00396-013-2923-z](https://doi.org/10.1007/s00396-013-2923-z).
- M. Gallei, J. Li, J. Elbert, M. Mazurowski, A. Schönberger, C. Schmidt, B. Stühn, M. Rehahn: "Immobilization of Poly(1,1-dimethylsilacyclobutane) by Means of Anionic Ring-Opening Polymerization on Organic Nanoparticles and Reinvestigation of Crystallization", *Polymers* **2013**, 5, 284-302, [doi:10.3390/polym5010284](https://doi.org/10.3390/polym5010284).
-

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn *Prof. Dr. Matthias Rehahn* für die Aufnahme als Doktorand in seinen Arbeitskreis und die spannende Aufgabenstellung. Außerdem möchte ich mich für das hierbei in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten, die ich auf diesem weiten Feld genießen durfte, bedanken.

Mein besonderer Dank gilt ebenfalls Herrn *Prof. Dr. Bernd Stühn* und seinem Arbeitskreis für die fachlichen Diskussionen, sowie für die Untersuchungen der Vielzahl an Polymerbürsten-dekorierten Nanopartikeln hinsichtlich ihres Skalierungsverhaltens.

Ich danke Herrn *Dr. Markus Gallei* für die fachlichen Diskussionen und vielfältige Unterstützung, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit und zur Entstehung der Vielzahl an Publikationen beigetragen haben.

Ein großer Dank gilt auch meinen Arbeitskollegen sowohl im Arbeitskreis als auch am DKI/Fraunhofer-LBF für die gute Zusammenarbeit und Atmosphäre innerhalb der letzten Jahre. Insbesondere möchte ich mich bei Frau *Katrin Sondergeld* für die gute Zusammenarbeit und für die Unterstützung bei Diskussionen mit den Kollegen aus der Physik bedanken.

Meinen langjährigen Wegbegleitern Herrn *Dr. Armin Shaeyghi* und Herrn *Dr. Christian Schäfer* danke ich für die kritische Durchsicht und wertvollen Vorschläge zur Verbesserung dieser Arbeit.

Meiner Familie und im Besonderen meiner Frau *Concetta* möchte ich meinen herzlichen Dank für die fortwährende Unterstützung und Motivation während des Studiums und der Anfertigung der Doktorarbeit aussprechen.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VI
1 Einführung	1
1.1 Problematik und Aufgabenstellung	6
1.2 Strategien dieser Arbeit	8
2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen	14
2.1 Synthese von Polymerbürsten durch Oberflächen-initiierte kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden	14
2.2 „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“ NMRP	18
2.2.1 Mechanistische Aspekte der NMRP	19
2.2.2 Oberflächen-initiierte „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“ (SI-NMRP)	21
2.3 „Atom Transfer Radical Polymerization“ ATRP	22
2.3.1 Mechanistische Aspekte der ATRP	23
2.3.2 Komponenten in der ATRP	25
2.3.3 Oberflächen-initiierte „Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)	27
2.4 Skalierung Oberflächen-verankerter Polymere	30
2.4.1 Skalierung von Polymerbürsten auf ebenen Oberflächen	30
2.4.2 Skalierung von Polymerbürsten auf gekrümmten Oberflächen	33
3 Funktionalisierung von Nanolatices mit ATRP-Initiatoren und deren Quantifizierung	37
3.1 Synthese von PS-Nanolatices über die Emulsionspolymerisation	37
3.2 Validierung der quantitativen Konvertierung in einen UV/Vis-aktiven Chromophor anhand ungebundener ATRP-Initiatoren	38
3.3 Funktionalisierung der PS-Partikel mit Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren	40
3.4 Konvertierung und Quantifizierung der Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren	41
3.5 Resümee zur Funktionalisierung und Quantifizierung	45
4 Polystyrol-Bürsten auf perdeuterierten Polystyrol-Nanolatices via SI-CRP-Methoden für die SANS-Strukturanalyse	46
4.1 Synthese von deuterierten Monomeren	46
4.2 Pfropfung von Styrol via SI-ATRP	49
4.2.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen	50
4.2.2 Synthese von protonierten linearen Polystyrolketten via SI-ATRP auf perdeuterierte Latices	56

4.3	Oberflächen-initiierte NMRP an Latexpartikeln	57
4.3.1	Optimierung der Polymerisationsbedingungen	58
4.3.2	Vergleich der simultan gebildeten freien und gefropften Polystyrolketten	61
4.3.3	Synthese von protonierten linearen Polystyrolketten via SI-NMRP auf perdeutierten Latices	63
4.3.4	DLS-Messungen und Vergleich von PS-Bürsten auf 100 nm und 50 nm Kern-Partikeln	65
4.4	Bestimmung der Konformation von protonierten PS-Ketten auf perdeutierten PS-Partikel via SANS	67
4.5	Resümee zur Synthese von Polystyrol-Bürsten auf perdeutierten Polystyrol-Nanolatices	72
5	Funktionale Nanopartikel auf Basis von Ferrocen-haltigen gefropften Polymeren auf PS-Partikel	74
5.1	Homopolymerisation von FcMA	75
5.2	Pfropfung von FcMA	79
5.3	Bestimmung der Pfropfdichte von PFcMA-Ketten auf PS-Partikeln	82
5.4	Bestimmung des Skalierungsverhaltens von PFcMA gefropften PS-Partikeln via DLS	86
5.5	Die Redox-Responsivität von PFcMA-gefropften PS-Partikeln	88
5.6	Kalzinierung von PFcMA-gefropften PS-Partikeln	91
5.7	Resümee zur Synthese von Ferrocen-haltigen Polymerbürsten auf Nanolatices	94
6	Zusammenfassung	95
7	Experimenteller Teil	97
7.1	Chemikalien	97
7.2	Analytische Methoden	97
7.3	Synthese von perdeutierten Monomere	99
7.4	Synthese CRP-Inimere	102
7.5	Synthese Latices	105
7.6	Funktionalisierung Latices	105
7.7	Quantifizierung der ATRP-Initiatoren	107
7.8	Synthese von FcMA	109
7.9	Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation	110
7.10	Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization	113
7.11	Analyse der Gefropften Ketten	114
8	Literaturverzeichnis	115

Abkürzungsverzeichnis

$[I]$	Initiatorkonzentration
$[M]$	Monomerkonzentration
$[P^*]$	Konzentration der aktiven Kettenenden
$[R\cdot]$	Konzentration aktiver Radikalketten
χ	Wechselwirkungsparameter (Flory-Huggins)
k_a	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
k_d	Geschwindigkeitskonstante für den Zerfall des Radikalstarters
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Initiierung
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Terminierung
K_{eq}	Gleichgewichtskonstante Aktivierung/Deaktivierung
M_M	Molmasse des Monomers
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
PDI	Polydispersitätsindex
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
AIBN	2,2'-Azo-di(isobutyronitril)
BPO	(Di)benzoylperoxid
CRP	Controlled Radical Polymerization
CTA	Chain Transfer Agent
CV	Cyclovoltammetrie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
dNbpy	4,4-Di(5-nonyl)-2,2-bipyridin
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzol
FMMA	Ferrocenylmethylmethacrylat
Gln.	Gleichung
GPC	Gelpermeations-Chromatographie
h	Stunde
MALDI-TOF-MS	Matrix-unterstützte Laser-Desorptions/Ionisations-Flugzeit-Massenspektrometrie

MeOH	Methanol
Me ₆ TREN	Tris(2-dimethylaminoethyl)amin
MMA	Methylmethacrylat
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PS	Polystyrol
RT	Raumtemperatur
S	Styrol
SDS	Sodium Dodecylsulfat
SANS	Kleinwinkel-Neutronen-Streuung
SAXS	Kleinwinkel-Röntgen-Streuung
<i>s</i> -BuLi	<i>sec</i> -Butyllithium
SET	Einelektronen-Transfer
SI-RAFT	Surface-Initiated Radical Addition and Chain Transfer
SI-ATRP	Surface-Initiated Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation
SI-NMRP	Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TEM	Transmissions-Elektronenmikroskopie
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan

1 Einführung

In vielen Branchen haben Kunststoffe die angestammten Werkstoffe verdrängt, weil sie durch moderne Synthesemethoden vielseitiger maßgeschneidert werden können. Solche modernen Polymer-basierten Materialien mit speziellen Eigenschaftsprofilen werden nicht nur aus speziellen Monomeren gefertigt, sondern auch auf der Basis raffinierter Kettenarchitekturen und supermolekularer Phasenmorphologien. Neuartige Synthesestrategien ermöglichen dabei eine kontrollierte Strukturierung der Polymere im Inneren, insbesondere aber auch auf Substratoberflächen, wodurch die Eigenschaften der Polymere bis hinunter zur Nanometerskala gezielt beeinflusst werden können. Das Maßschneiden der Eigenschaftsprofile kann zum einen durch die Kombination verschiedener Polymerer in Form von Blends, oder auf molekularer Ebene in Form von Block- und Pfropfcopolymeren erreicht werden. Anfangs wurden noch einfache Blends konzipiert, die sich jedoch wegen der vorherrschenden Unverträglichkeit der Polymere nicht durchsetzen konnten. Dies lenkte das Interesse zunehmend auf die wohldefinierten Architekturen der Block- und Pfropfcopolymere und die polymeren Kolloide, die nano- bis mikroskopische Mehrphasenstrukturen ausbilden können, welche durch Selbstorganisation zustande kommen.

Abbildung 1.1 demonstriert die Größenordnungen, die bei der Herstellung supermolekularer Strukturen durchlaufen werden. Die Synthese startet bei Monomeren, die zu Ketten polymerisiert werden. Diese können sich dann entweder zu Mizellen oder kolloidalen Partikeln organisieren. Mit solchen Polymerstrukturen sowie Hybriden mit Anorganika wurde seitdem eine ungeahnte Vielfalt supermolekularer Morphologien realisiert, die in vielen Bereichen der modernen Welt bereits eingesetzt werden. Beispielsweise können partikuläre Strukturen bestehend aus Blockcopolymeren in Form von Mizellen¹ (Abbildung 1.1 Mitte) oder Vesikeln² zur zeit- und ortsgezielten Wirkstofffreisetzung eingesetzt werden. Darüber hinaus können vielseitig Eigenschaften durch die Kombination von Polymeren mit anorganischen Komponenten in Composit-Materialien gezielt beeinflusst werden. Einige Beispiele für eine innere Strukturierung sind unter anderem in der Verwendung von mechanisch belastbaren Compositen aus Polymeren und anorganischen Nanopartikeln, beispielsweise als Leichtbauteile für die Automobil- und Windkraft-Industrie, zu finden. Für solche Anwendungen empfiehlt sich das einfache Verfahren der Selbstorganisation, insbesondere wegen der vielfältigen Gestaltungsmöglichkeiten. An allen Präparationsschritten, der Polymersynthese, der Phasenseparation und der anschließenden Modifikation der Polymerstrukturen wird aktuell intensiv geforscht. Bis heute hält dabei ein Trend an: Die Entwicklung geht in Richtung immer feinerer und komplexerer Strukturen, die aufgrund des großen Oberfläche- zu Volumenverhältnisses neue wissenschaftliche Fragestellungen, wie das Verhalten der Materialien an nanostrukturierten Interphasen und Grenzflächen, oder die mechanische und chemische Stabilität der einzelnen Komponenten auf der Nanometerskala aufwerfen.

In den letzten Jahren wurde eine große Vielfalt verschiedener Verfahren entwickelt, um die Oberflächen und Grenzflächen von nanostrukturierten Materialien zu modifizieren. Hierdurch können diese Materialien auf ein bestimmtes Anforderungsprofil hin optimiert werden und so weitere Funktionen erfüllen. Solche Funktionen können eine mechanische Schutzwirkung, spezielle Barriereigenschaften, angepasste Grenzflächenwechselwirkung, elektrische oder auch optische Eigenschaften sein. Insbesondere die Oberflächenstrukturierungen mit funktionellen Beschichtungen aus dünnen Polymerschichten im Nanometerbereich, die einem Substrat neue Oberflächeneigenschaften verleihen können, eröffnen vielfältige neue Anwendungsgebiete. Anwendungsbeispiele sind ultrahydrophobe Beschichtungen für Wasser und Schmutz-abweisende Oberflächen, aber auch mechanisch höchst stabile funktionelle Klebungen zwischen Materialien unterschiedlichster chemischer Zusammensetzung.³

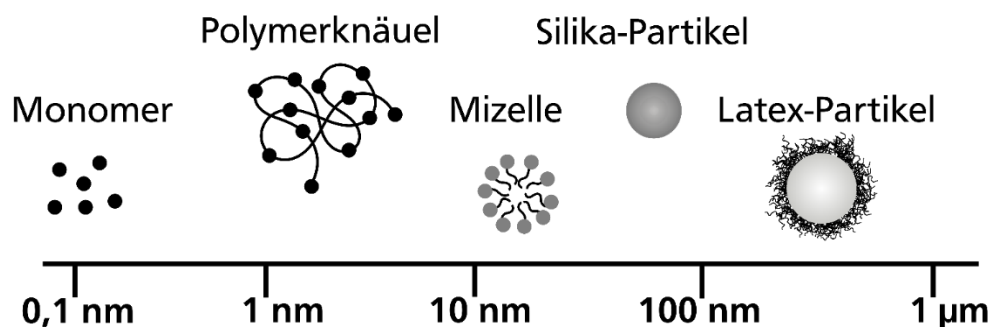


Abbildung 1.1: Größenskala nanostrukturierter Materialien vom Monomer bis zum Latexpartikel.

Die Bedeutung einer polymeren Grenzschicht, die stark abweichende Eigenschaften zum Bulkmaterial aufweist, steigt insbesondere bei Polymer-basierten Nanocomposit- und Nanohybrid-Materialien. Bei diesen Materialien werden nanoskalige Füllstoffe wie etwa Silika- oder Polymer-Partikel in einem Größenbereich von 1-100 nm eingesetzt (Abbildung 1.1 rechts), die eine enorme Oberfläche relativ zu ihrem Volumen aufweisen. Dabei steigt der Anteil dieser sogenannten Grenzschicht am Gesamtvolumen stetig mit abnehmender Größe der Füllstoffpartikel aufgrund der steigenden Partikeloberfläche. Abbildung 1.2 veranschaulicht diesen Sachverhalt anhand zweier Partikel mit unterschiedlichem Partikeldurchmesser. Hierbei ist der Volumenanteil der kleinen Partikel (rechte Bildhälfte) identisch zu dem Volumenanteil der großen Partikel (linke Bildhälfte). Die Ursache für eine Veränderung von makroskopischen Eigenschaften wie beispielsweise der Glastemperatur, der elektrischen Leitfähigkeit und dem mechanischen Verhalten des Materials sind auf den Einfluss dieser Nanopartikel und dem damit verbundenen veränderten Verhalten der Polymerketten auf molekularer Ebene in räumlicher Nähe zu den Partikeln bzw. deren „harten“ Oberfläche zurückzuführen. Die Veränderung der Kettenkonformation unter dem Einfluss der Oberfläche eines Füllstoff-Partikels sowie die damit verbundene Ausbil-

dung eines Dichteprofiles zwischen dem Nano-Füllstoff und dem Bulk-Polymer ist somit eine wichtige Information für das Verständnis solcher Systeme.

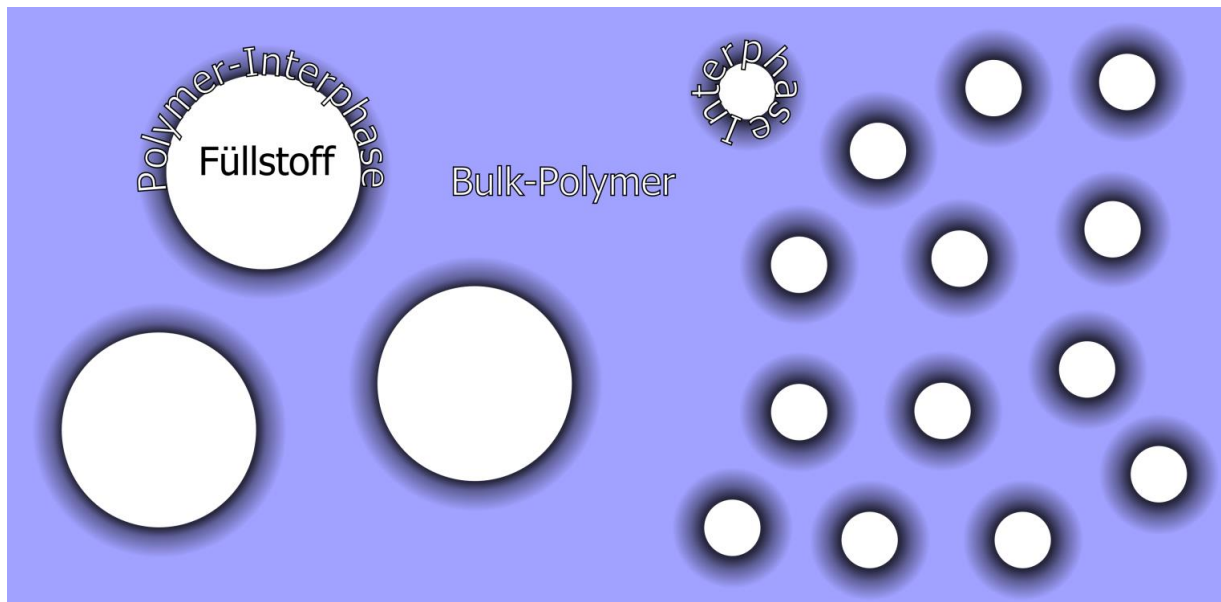


Abbildung 1.2: Schema von Polymer-basierten Composit-Materialien mit Füllstoffen zweier unterschiedlicher Größen, jedoch mit gleichem Füllstoffanteil und äquivalent dimensionierter Interphase. Der Anteil der sogenannten Interphase am Gesamtvolumen steigt deutlich mit sinkender Größe der Füllstoff-Partikel.

Um die Phänomene auf molekularer Ebene zu studieren, haben sich unterschiedliche Untersuchungsmethoden etabliert. Der Nachweis einer verringerten Segmentmobilität der Polymerketten in Abhängigkeit ihres Abstandes zu den Nanopartikeln in Elastomer/Silika-Compounds gelang Saalwächter et al. beispielsweise durch ^1H -NMR-Experimente.^{4,5} Die Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: small angle neutron scattering; kurz: SANS) hat sich jedoch als die beste Methode zur Analyse des Dichteprofiles in solchen System erwiesen, da durch ein geschickt gewähltes Kontrastverhältnis (z.B. durch Deuterierung einzelner Ketten) bestimmte Bereiche in einem System hervorgehoben oder maskiert werden können. Durch die SANS-Untersuchung einzelner nicht verankerter deuterierter Polystyrol-(d-PS)-Ketten in einer Mischung aus protoniertem Polystyrol und chemisch identischen Nanopartikeln konnte beispielsweise die Aufweitung des Polymerknäuels der d-PS-Ketten festgestellt werden, wenn die Nanopartikel homogen im Polymer dispergiert waren.⁶ Dieser Effekt trat allerdings nur auf, wenn der Gyrationradius der Polymere größer als der Partikeldurchmesser war.

Als Modellsystem zur Analyse der Segmentdichte in unmittelbarer Nähe zu Nanopartikeln haben sich insbesondere Oberflächen-gebundene Polymere als gut geeignet erwiesen. Anhand von PS gepfropften

Silika-Partikeln in einer (teil)deuterierten PS-Matrix konnte gezeigt werden, dass durch die Wechselwirkungen zwischen längeren freien Ketten und oberflächengepfropften Ketten die Oberflächen-gebundene Polymerschicht um den Faktor 2 komprimiert wird.⁷ Trotz dieser bereits etablierten Analysemethoden ist das offensichtlich immens komplexe Verhalten von Polymerketten nahe einer Grenzfläche noch nicht vollständig verstanden. Zum Aufbau eines profunden Verständnisses dieser beobachteten Grenzflächenphänomene, die entscheidend für viele Eigenschaften von Polymer-Nanocompositen sind, bedarf es deshalb der Entwicklung immer komplexerer Synthese- und Analysemethoden, die die Charakterisierung dieser Phänomene an Modellsystemen auf molekularer Ebene ermöglichen.

Insbesondere PS-basierte Nanopartikel sind aufgrund ihrer guten Zugänglichkeit und relativ einfachen Synthese als monodisperse Partikel über herkömmliche Emulsionspolymerisations-Verfahren ein ideales Modellsystem zur Analyse des Einflusses von Nanopartikel auf solche Oberflächen-gebundene Polymere. Darüber hinaus können an PS-Nanopartikeln aufgrund ihrer einfachen Modifizierbarkeit eine Vielzahl weiterer interessanter Fragestellungen zum Verhalten von Nanocompositen studiert werden. Diese Partikel können beispielsweise auf eine einfache Weise mit Initiator-Gruppen modifiziert werden, was die Möglichkeit von Oberflächen-initiierten Polymerisationsmethoden eröffnet. Eine photo-initiierte Polymerisation ermöglichte Ballauff et al. beispielsweise die Herstellung von Oberflächen-verankerten Polyelektrolyten an Latex-Partikeln.⁸⁻¹³ Durch die Modifizierung mit Oberflächen-gebundenen, sogenannten Stimuli-responsiven Polymeren (zu denen beispielsweise die Polyelektrolyte gezählt werden), können auch funktionelle Oberflächen, die in der Literatur als *smart surfaces* oder *smart interfaces* bekannt sind, erhalten werden.^{8, 14-16} Die resultierenden, hoch funktionalen Materialien können auf eine Vielzahl unterschiedlicher Stimuli reagieren, wodurch die Kettenkonformationen und somit die Oberflächeneigenschaften gezielt beeinflusst werden können. Solche Stimuli-responsiven Partikel werden bereits als mechanische Aktoren und Sensoren sowie in der medizinischen Diagnostik, beim Zellwachstum und in der Trenntechniken eingesetzt, um nur einige wenige Beispiele zu nennen.^{17,18}

Der Großteil der in der Literatur beschriebenen Stimuli-responsiven Polymeren zeigt eine Temperatur-, Licht- und/oder pH-Wert-abhängige Veränderung der Kettenkonformation.^{15, 17-23} Weitaus weniger bekannt sind sogenannte redox-responsive Systeme, bei denen der Schaltprozess mit einem schnellen, reversiblen Ansprechverhalten verbunden ist. Dies kann beispielsweise durch das Anlegen einer elektrischen Spannung realisiert werden. Ein interessantes redoxaktives System ist die Ferrocen-Einheit. Ferrocen gehört zu der Klasse der Metallocene und ist eine sogenannte Sandwichverbindung aus einem zentralen Eisen(II)ion, welches von zwei gegenüberliegenden Cyclopentadienyliid-Liganden umgeben ist. Ferrocen-basierte Polymere haben wegen ihrer vielversprechenden redox-aktiven, mechanischen, halbleitenden, optoelektronischen und magnetischen Eigenschaften in den vergangenen Jahren enorm an Aufmerksamkeit gewonnen.¹⁹⁻²⁶ Die Schaltung solcher redox-aktiver Polymere basiert auf einer reversiblen Oxidation des Ferrocens zum Ferrocenium-Ion, wobei sich die Oxidationsstufe des Eisens von zwei zu drei ändert. Durch diesen Vorgang werden Ladungen in das Polymer eingeführt und ein Polyelektrolyt erzeugt. Dadurch erfolgt eine Schaltung von hydrophob zu hydrophil. Entsprechend kann zum Beispiel durch Oxidation der Ferrocen-Einheit, die als Bestandteil in Polymer-basierten Gelen vorliegt, eine Quellung durch resultierende elektrostatische Abstoßung beobachtet werden. Der Redox-Prozess in Ferrocen-basierten Polymeren konnte bisher für selbstheilenden Materialien,²⁷ als Glukose-Sensoren,^{28, 29} zur Schaltung von kolloidalen Kristallen³⁰ und zur Freisetzung von Farbstoff aus sogenannten „patchy“ Nanokapseln² genutzt werden. Bislang sind an Partikel gebundene Ferrocen-haltige Polymere, die eine Vielzahl neuer Anwendungen ermöglichen würden, allerdings noch nicht beschrieben. Abbildung 1.3 zeigt schematisch solch ein System, bei dem es zur Aufweitung der oxidierten grünen Schale (rechts) gegenüber der reduzierten roten Schale (links) aufgrund von elektrostatischer Wechselwirkung kommt.

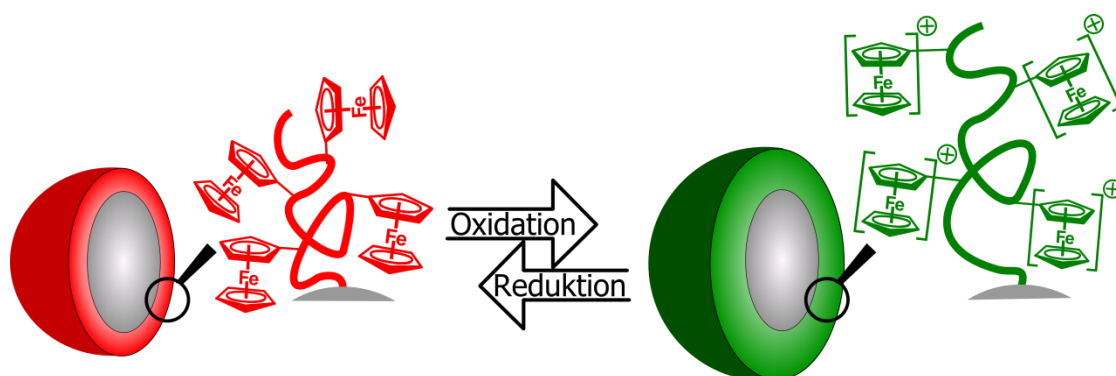


Abbildung 1.3: Schema von partikulär-gebundenen Ferrocen-haltigen Polymeren und der Schaltung dieser redox-responsiven Partikel. Hierbei kommt es zur Aufweitung der oxidierten grünen Schale (rechts) gegenüber der reduzierten roten Schale (links) aufgrund von elektrostatischer Wechselwirkung.

1.1 Problematik und Aufgabenstellung

Zur gezielten Analyse der Grenzflächenphänomene in Polymer-basierten Nano-Compositen galt es, ein Modellsystem auf der Basis von monodispersen Polymernanopartikeln zu entwickeln, das eine detaillierte Untersuchung der Polymerdichte in unmittelbarer Nähe zur Nanopartikel-Oberfläche ermöglicht. Das Modellsystem sollte so konzipiert sein, dass die gewünschten Informationen über die Konformation der gepfropften Polymerketten beispielsweise durch dynamische Lichtstreuung (engl.: dynamic light scattering; kurz: DLS)-, die Kleinwinkel-Röntgenstreuung (engl.: small angle X-ray scattering; kurz: SAXS)- und insbesondere über die Kleinwinkel-Neutronenstreuung (engl.: small angle neutron scattering; kurz: SANS) zugänglich sind (Abbildung 1.4). Die Kombination aller drei Methoden mit ihren sich gegenseitig ergänzenden Informationen, wie den gesamten Partikeldurchmesser (SAXS), das hydrodynamische Volumen der Partikel (DLS) und die Kettenkonformation oberflächenverankerter Polymerketten (SANS), sollte ein detailliertes Verständnis der komplexen Partikelstrukturen ermöglichen.

Speziell für die SANS-Untersuchungen erfordert dies eine Akzentuierung der gepfropften Ketten gegenüber dem Kernpartikel. Andernfalls ist es nicht möglich, den Bereich der Grenzschicht, innerhalb dessen die Ketten einer Störung der Konformation unterliegen, zu analysieren. Inwieweit die Kettenkonformation der verankerten Ketten durch den Kontakt mit dem Matrix-Polymer oder dem Lösungsmittel beeinflusst wird, ist hierbei die zentrale Fragestellung. Folglich müssen die Oberflächenverankerten Ketten für die verwendeten analytischen Methoden in einer gewissen Weise „sichtbar“ gemacht werden, um sie von der Umgebung abzuheben. Die zentrale Herausforderung lag somit darin, die zu charakterisierenden Oberflächenphänomene hervorzuheben, ohne sie durch Störungen aufgrund von Inkompatibilitäten zwischen Füllstoffpartikel und Polymermatrix zu überlagern. Dies wird durch Partikelkerne ermöglicht, welche eine identische chemische Struktur zur Polymermatrix aufweisen. Eine „Maskierung“ der Partikel innerhalb eines Mediums (Lösungsmittel oder Polymer) sollte durch Deuterierung des Kernpartikels und des Mediums möglich sein. Eine Maskierung in der Neutronenstreuung durch Deuterierung basiert auf dem um Faktor 3 höheren Streuquerschnitt von Wasserstoff gegenüber Deuterium.³¹ Aufgrund ihrer stärkeren Streuung werden die oberflächenverankerten protonierten Polymerketten der Interphase in der SANS hervorgehoben.

Als Kernpartikel empfehlen sich insbesondere vernetzte PS-Latex-Partikel, die leicht als sphärische kolloidale Teilchen mit enger Größenverteilung und bekannter Krümmung hergestellt werden können. Für Füllstoffpartikel bestehend aus Oberflächen-verankerten protonierten Polystyrolketten (p-PS) und einem deuterierten vernetzten Polystyrol-Kern (d-PS) mussten hier zunächst ausreichende Mengen an Styrol- d_8 und Divinylbenzol- d_{10} (DVB- d_{10}) mit einem Deuterierungsgrad von mindestens 90% zur Verfügung stehen. Hierbei sollte durch den hohen Deuterierungsgrad ein ausreichend hoher Kontrast ge-

genüber den undeuterten Segmenten in den Neutronenstreuexperimenten erreicht werden. Innerhalb dieser Arbeit galt es daher zunächst, Synthesestrategien zu den deuterierten Monomeren zu entwickeln. Hervorzuheben ist hierbei das bislang in der Literatur unbekannte Divinylbenzol- d_{10} .

Der Aufbau des Modellsystems aus verankerten p-PS-Ketten auf d-PS-Partikeln soll weiterhin eine gezielte Variation der Pfropfdichte sowie der Molmasse der verankerten Ketten ermöglichen, um das Verhalten der gepfropften Ketten in Abhängigkeit dieser Parameter zu charakterisieren (Abbildung 1.4). Daher musste zunächst ein Synthesekonzept entwickelt werden, mit dem der Ankerabstand gezielt eingestellt und die Latex-Partikel systematisch mit definierten Abständen der aufgetragenen Ketten funktionalisiert werden können. Des Weiteren musste ein Konzept erarbeitet werden, welches die Synthese von verankerten PS-Ketten mit definierter Molmasse und Verteilung ermöglicht.

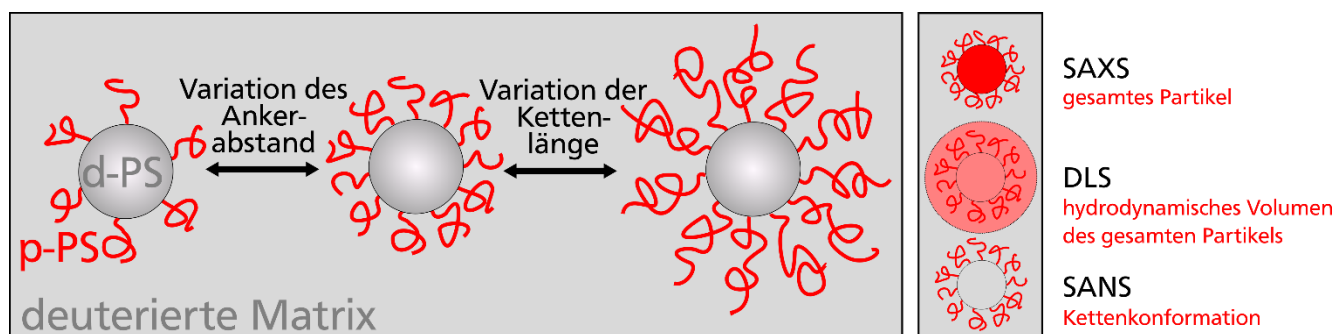


Abbildung 1.4: Vereinfachte Darstellung des Konzepts zur Analyse der Kettenkonformation an Nanopartikeln anhand des gewählten Modellsystems. Zur systematischen Untersuchung sollten die Kettenlänge und die Ankerabstände der Oberflächen-gepfropften Polymere variiert werden (links). Modellsystem der Polymer-gepfropften Nanopartikel, wie sie durch verschiedene Streumethoden "abgebildet" werden (rechts).

Das zur systematischen Analyse der Kettenkonformation entwickelte Modellsystem mit seinen in Abstand und Länge variablen gepfropften Ketten auf PS-Nanopartikeln sollte außerdem auf die Synthese von neuartigen, an Oberflächen gebundenen und schaltbaren Polymeren übertragen werden. Insbesondere die Ferrocen-haltigen Polymere sind aufgrund ihrer schnellen, einfachen und hoch reversiblen Schaltbarkeit von besonderem Interesse. Zur Funktionalisierung von Nanopartikeln mit einem derartigen Polymer musste zunächst ein geeignetes Monomer gefunden werden, das zu hohen Molmassen bei gleichzeitig niedriger Polydispersität polymerisiert werden kann. Hierzu wurden in dieser Arbeit zunächst die Polymerisationsverfahren für langkettige und engverteilte Ferrocen-haltige Polymere entwickelt. Nach der erfolgreichen Pfropfung einer Ferrocen-haltigen Polymerschicht galt es zum einen, diese zu quantifizieren und deren Skalierungsverhalten zu analysieren, und zum anderen, die Schaltbarkeit der Oberflächen-verankerten redox-responsiven Polymere zu untersuchen. Nachfolgend werden

zunächst die Strategien zu Polymer-gepfropften Nanopartikeln beschrieben, die in dieser Arbeit verfolgt wurden, bevor die verwendeten Polymerisationsverfahren genauer erläutert werden.

1.2 Strategien dieser Arbeit

Kern dieser Arbeit ist die Synthese und Charakterisierung von Oberflächen-verankerten Polymeren auf organischen Nanopartikeln. Daher wird im Folgenden näher auf die Generierung solcher Systeme eingegangen. Die Struktur und das Verhalten von Oberflächen-verankerten Polymeren hängen zum einen stark von der Art der Anbindung der Polymerketten auf der Oberfläche der Nanopartikel und zum anderen von der Pfropfdichte sowie der Kettenlänge ab. Eine Anbindung kann prinzipiell via Physisorption oder Chemisorption erfolgen, wobei letztere über die sogenannte “grafting to” oder “grafting from” Methode erfolgen kann.

Die Physisorption von teildeutierten Poly-(2-vinylpyridin)/Polystyrol (P2VP/PS) Blockcopolymeren an flachen Substraten wurde von Kuhl et al.³²⁻³⁴ zur Analyse des Dichteprofiles von Polystyrol auf Festkörperoberflächen genutzt. Durch die starke Adsorption dient der P2VP-Block als Anker für die Polymerkette auf dem Substrat (Abbildung 1.5 links), während der Polystyrolblock nach außen zu liegen kommt. Diese Morphologie wurde durch Rotationsbeschichtung („spin coating“) mit einer Polymerlösung und anschließender Erwärmung über die Glasstemperatur des PS hinaus realisiert. Die Physisorption von Blockcopolymeren ist zwar eine einfache Methode zur Generierung von Oberflächen-gebundenen Polymeren, jedoch ist die Variationsmöglichkeit dieser Methode stark eingeschränkt. Die physisorbierte Polymermenge, die Schichtdicke sowie die Pfropfdichte lassen sich nur bedingt kontrollieren. Zudem ist die Physisorption prinzipiell ein reversibler Prozess, der in Gegenwart von Lösungsmittelmolekülen oder Polymerketten zu Gunsten der desorbierten Spezies verschoben werden kann. Um diese Probleme zu umgehen, sollten die Polymere durch kovalente Anbindung an der Oberfläche fixiert werden.

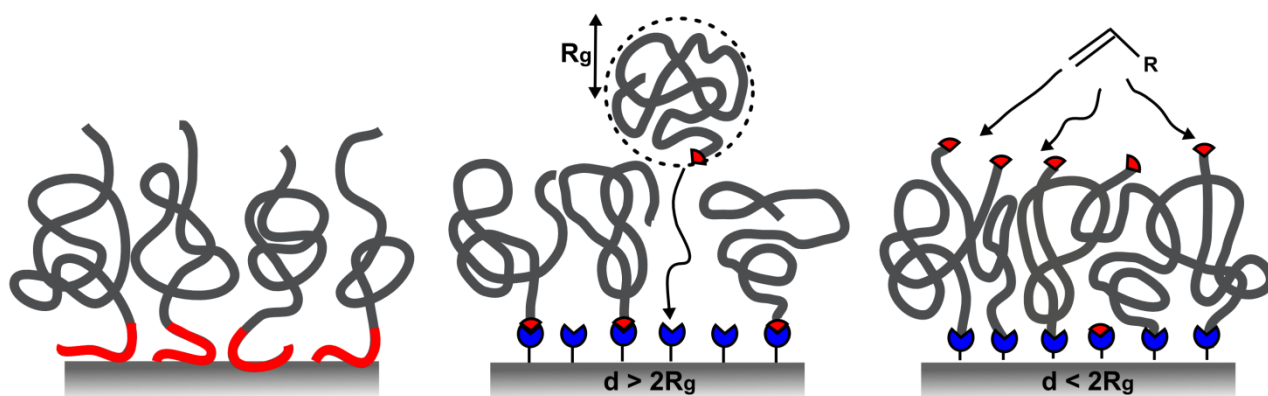


Abbildung 1.5: Darstellung von physikalisch (links) und chemisch (mitte & rechts) angebundenen Polymeren. Das physikalisch angebundene Blockcopolymer (links) ist durch die Wechselwirkung des roten Blockes mit der Oberfläche angebunden. Die chemische Anbindung kann durch die "grafting to" (mittig) oder "grafting from" (rechts) Methode erfolgen. Im Falle der Anbindung via "grafting to" reagieren endfunktionalisierte Polymere (roter $\frac{1}{4}$ Kreis) mit funktionellen Ankergruppen an der Oberfläche (blauer $\frac{3}{4}$ Kreis), während bei der "grafting from" Methode die propagierenden Kettenenden (roter $\frac{1}{4}$ Kreis) ausgehend von einem Oberflächen-immobilisierten Initiator (blauer $\frac{3}{4}$ Kreis) wachsen.^{18, 35}

Eine einfache Möglichkeit zur chemischen Anbindung von Polymeren an planare sowie sphärische Oberflächen ist die sogenannte "grafting to" Methode (Abbildung 1.5 mittig). Hierbei werden Polymerketten mit einer geeigneten Ankergruppe am Kettenende oder in den Seitengruppen des Polymeren durch Chemisorption gebunden. Die Auswahl der Ankergruppe richtet sich nach der Beschaffenheit der Oberfläche. So sind beispielsweise Chlor- oder Alkoxy-Silane für die Anbindung an metalloxidischen Oberflächen weit verbreitet. Diese Methode der chemischen Anbindung von Polymeren birgt den Vorteil der einfachen Kontrolle und präzisen Analyse der Molmasse durch ihre separate Synthese. Allerdings unterliegt sowohl aus kinetischer als auch thermodynamischer Sicht die "grafting to" Methode wie auch die Physisorption von Blockcopolymeren einigen Einschränkungen. Eine kinetische Hemmung des Adsorptionsprozesses tritt schon relativ früh im Reaktionsverlauf auf, da die Konzentration an Polymeren auf der Oberfläche gegenüber der in Lösung lokalisierten bei zunehmender Bedeckung schnell erhöht wird. Der ausgebildete Konzentrationsgradient verlangsamt die Diffusion von weiteren Ketten an die Oberfläche.^{36, 37} Zusätzlich wirken thermodynamische Effekte der Anlagerung von weiteren Ketten an die bereits bedeckte Oberfläche entgegen. Bei einer stärkeren Bedeckung der Oberfläche beginnen die Polymerknäule zu überlappen, was eine repulsive Segment-Segment Wechselwirkung und somit eine Deformation des Knäuels zur Folge hat. Für jede weitere Anlagerung einer Kette müssen diese ihre Konformation mehr in die einer gestreckten Form ändern. Diese Streckung führt zu einem Entropieverlust der anbindenden sowie auch der bereits angebundenen Ketten. Aus diesen Gründen beschränkt sich die "grafting to" Methode auf Systeme mit geringer Pfropfdichte, die zudem mit steigender Molmasse der Oberflächen-verankerten Ketten abnimmt.³⁸ Der erreichbare Ankerabstand

d liegt unterhalb des zweifachen Gyrationradius R_g der Ketten, so dass sich die gepfropften Ketten wie ungestörte Polymerknäule mit Verankerung an einem Ende auf dem Substrat verhalten und eine sogenannte „mushroom“ Konformation (Abbildung 1.6 links) einnehmen.³⁹

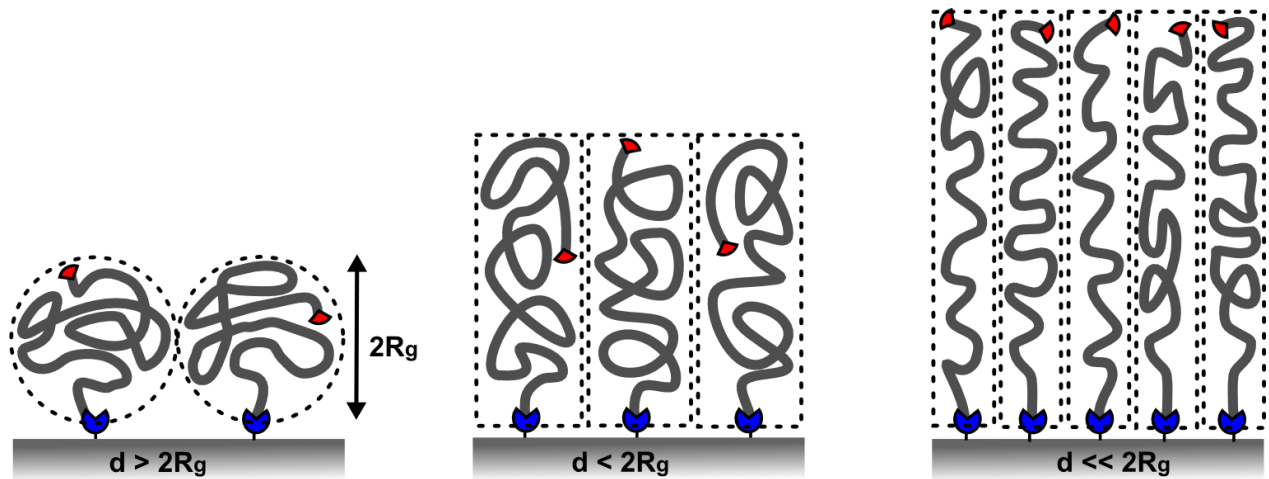


Abbildung 1.6: Schema von unterschiedlichen Kettenkonformationen, die Oberflächen-verankerte Polymere in Abhängigkeit vom Abstand d der Pfropfstellen (blauer $\frac{3}{4}$ Kreis) einnehmen können. Mit steigender Pfropfdichte von links nach rechts geht eine Veränderung der Kettenkonformation einher, von einer ungestörten Kette bei $d > 2R_g$ im „mushroom“ Regime (links) über das „semi-dilute polymer brush“ Regime (mitte) ab $d < 2R_g$ bis hin zur stark gestreckten Kettenkonformation im „concentrated polymer brush“ (CPB) Regime (links).⁴⁰

Oberflächen-gebundene Polymerketten mit einem abweichenden Skalierungsverhalten zum Bulkpolymer, die aufgrund von hohen Pfropfdichten als sogenannte Polymerbürsten (Abbildung 3.2 rechts) gestreckt vorliegen, sind ausschließlich über die „grafting from“ Methode (Abbildung 3.1 rechts) zugänglich. Aus der Streckung der Polymere resultieren wesentlich höhere Schichtdicken bei gleichem Polymerisationsgrad als im „mushroom“ Regime. Zudem kann durch die in-situ-Generierung der wachsenden Ketten auf der Oberfläche die Schichtdicke der Polymerbürste über die Pfropfdichte sowie die Molmasse des Oberflächen-gebundenen Polymers eingestellt werden. Bei der „grafting from“ Methode ist die genaue Charakterisierung der gepfropften Ketten schwierig. Sie erlaubt aber eine viel breitere Variation und eine zuverlässige Vorgabe der Pfropfdichte.^{11, 16, 67} Eine Analyse der gepfropften Ketten wird durch die Anbindung des Initiators auf dem Substrat über eine spaltbare Einheit zwischen der Initiatorgruppe und der Ankergruppe ermöglicht. Durch das Kettenwachstum ausgehend von der Oberfläche und die schnelle Diffusion der Monomere zum wachsenden Kettenende ist die Pfropfdichte nicht durch bereits gepfropfte Ketten limitiert, wie im Falle der „grafting to“ Methode. Nahezu jede Polymerisationsmethode, von der Polykondensation über die radikalische, ionische als auch Übergangsmetallkomplex-katalysierte Polymerisation sind in der Literatur als Oberflächen-initiierte Polymerisation

nen bekannt.⁴⁰ Die große Vielfalt der Polymerisationsmethoden eröffnet die Möglichkeit zur Synthese von Oberflächen-verankerten Polymeren aus nahezu jedem Monomer. Ebenso sind Oberflächen-initiierten Polymerisationen hinsichtlich der Zusammensetzung und Beschaffenheit (organisch, anorganisch) oder Topologie (gekrümmt, planar, irregulär) der Oberflächen nicht limitiert.

Am häufigsten aber werden radikalische Polymerisationsmethoden angewendet, was mit ihrer guten Kompatibilität zu einer breiten Vielzahl an Monomeren und der hohen Toleranz gegenüber den Eigenschaften des Substrates zu erklären ist. Pionierarbeit auf dem Gebiet der Oberflächen-initiierten freien radikalischen Polymerisation auf Silika-Nanopartikeln wurde von Prucker und Rühle geleistet.^{44, 45} Durch diese Polymerisationsmethode lassen sich große Polymerschichtdicken bis hin zu 2 μm erzielen. Der Nachteil der freien radikalischen Polymerisation liegt allerdings in einer schlechten Kontrolle der Kettenlänge und Polydispersität der gepfropften Ketten. Aufgrund der breiten Molmassenverteilung der Polymerbürsten können insbesondere im Randbereich des Substrats nur geringe Segmentdichten erzielt werden. Hieraus ergeben sich Überlagerungen zu Grenzschicht-induzierten Phänomenen, die die Charakterisierung der Interphase (Abbildung 1.2) stark verfälschen. In Bezug auf Konstitution und Molmasse führen kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden (CRP-Methoden) zu wohldefinierten Polymeren, die sich als besonders geeignet für die Funktionalisierung von Partikeln erwiesen haben und daher weit verbreitet sind.^{41, 42} Die drei etablierten SI-CRP-Methoden sind die “Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization” (SI-ATRP),^{12, 43-48} der “Surface-Initiated Radical Addition and Chain Transfer” (SI-RAFT) Prozess⁴⁹⁻⁵² und die “Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization” (SI-NMRP)^{7, 31, 53-60}.

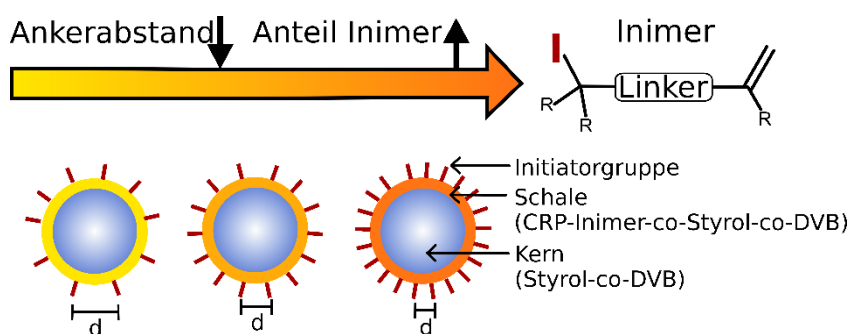


Abbildung 1.7: Schema von funktionalisierten Partikeln mit Initiatorgruppen unterschiedlicher Pfropfdichten durch Variation des Verhältnisses aus Inimer und Styrol.

Die Funktionalisierung von Latex-Partikeln mit CRP-Initiatoren kann über verschiedene Strategien realisiert werden. Initiatorgruppen können beispielsweise durch eine nachträgliche polymeranaloge Um-

setzung auf Partikeloberflächen aufgebracht werden. Zheng und Stöver¹⁰ erreichten eine Funktionalisierung von Polydivinylbenzol(PDVB)-Partikeln aus der Emulsion durch eine nachträglichen Halogenierung der vinylischen Gruppen an der Oberfläche, wodurch die Initiierung via ATRP möglich war. Das Aufbringen einer definierten Initiatormenge, die eine Variation des Ankerabstandes ermöglicht, ist mit dieser Methode allerdings nur schwer möglich. Zudem ist die Bindung zwischen Polymerpartikel und gepfropfter Kette in diesem Fall nicht spaltbar, was die Analyse der immobilisierten Ketten hinsichtlich der Molmassenverteilung durch nachträgliches Ablösen erschwert. Für ein besseres Verständnis des Verhaltens von Oberflächen-verankerten Ketten ist diese Information jedoch essentiell. Eine Möglichkeit zum nachträglichen Ablösen der Ketten bietet die Verwendung von sogenannten Inimeren. Inimere sind Moleküle, die aus einer Initiator- I sowie einer Monomer-Gruppe bestehen (Abbildung 1.7), die über einen Linker miteinander verknüpft sind. Wenn dieser Linker aus einer spaltbaren Funktionalität wie beispielsweise einem Ester besteht, so können die funktionellen Gruppen leicht abgespalten und die verankerten Ketten vom Partikel abgelöst werden.

Latex-Partikel können auf zwei prinzipiell verschiedene Weisen mit dem Inimer funktionalisiert werden. Bei der von Carter et al.⁶¹ beschriebenen Variante wird das Inimer bereits zu Beginn der Emulsionspolymerisation zugegeben, wodurch sich die Initiator-Gruppen auf das ganze Partikel, vom Inneren bis hin zu der Oberfläche, verteilen und somit nur teilweise für eine Initiierung zugänglich sind. Neben der teilweisen Unzugänglichkeit der Initiator-Gruppen und der damit verbundenen stark eingeschränkten Kontrolle des Ankerabstandes würde die Verteilung der Initiator-Gruppen den Streukontrast zwischen deuteriertem Kern und protonierter Schale in der Neutronen-Streuung beeinflussen. Zum Erhalt des Streukontrastes ist daher das von Morbidelli et al.¹³ beschriebene Verfahren zur Funktionalisierung der Partikel mit Initiator-Gruppen in einem zweiten Schritt (III. Schritt in Abbildung 1.8) besser geeignet. Hierbei wird durch Copolymerisation des Inimers in einer dünnen Außenschale eine Funktionalisierung erreicht. Darüber hinaus ermöglicht diese Methode, im Gegensatz zu den anderen Methoden, die gezielte Einstellung des Ankerabstandes d wie in Abbildung 1.7 dargestellt durch Variation des Inimer-Anteils in der Schale.

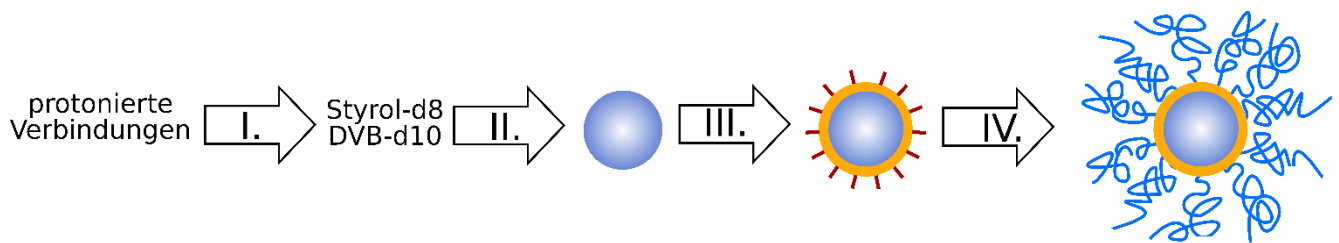


Abbildung 1.8: Teilschritte zur Synthese von Oberflächen-verankerten protonierten Polymeren auf perdeutierten Partikeln bestehend aus: I. Synthese von deuterierten Monomeren, II. Emulsionspolymerisation zu PS-Partikeln (blaue Partikel), III. Funktionalisierung mit CRP-Initiatoren (gelbe Schale), IV. Oberflächen-initiierte Polymerisation zu Polymerbürsten via CRP (blaue Ketten).

Zusammenfassend lässt sich das Arbeitskonzept zur Synthese des Modellsystems aus deuterierten PS-Partikeln mit einer Schale aus protonierten PS-Bürsten, wie in Abbildung 1.8 dargestellt, in vier Teilschritte unterteilen. Diese bestehen aus dem I. Schritt der Synthese von deuterierten Monomeren, aus denen im II. Schritt deuterierte PS-Partikel (blaue Partikel, Abbildung 1.8) über die Emulsionspolymerisation generiert werden. Anschließend erfolgt im III. Schritt die Funktionalisierung mit CRP-Initiatoren (rotes I Abbildung 1.8) durch das Aufbringen einer dünnen Schale (gelbe Schale Abbildung 1.8) bestehend aus einer definierten Menge Inimer (Abbildung 1.7). Im IV. Schritt ermöglichen diese die Polymerisation zu Polymerbürsten (blaue Ketten, Abbildung 1.8) mit definierten Kettenlängen und Abständen d .

Neben den grundlegend verschiedenen Strategien zum Aufbringen des Initiators weisen alle CRP-Methoden zusätzlich gewisse Vor- und Nachteile hinsichtlich der zu verwendenden Monomere auf, die im folgenden Kapitel näher erörtert werden.

2 Stand der Technik und theoretische Grundlagen

2.1 Synthese von Polymerbürsten durch Oberflächen-initiierte kontrolliert radikalische Polymerisationsmethoden

Im Folgenden wird zunächst allgemein auf die Grundlagen der kontrollierten radikalischen Polymerisation und der idealen „lebenden Polymerisation“ als deren zugrunde liegendes Konzept eingegangen. Daraufhin werden im Detail die relevanten CRP-Methoden erläutert werden.

Der Begriff der „lebenden Polymerisation“ wurde von *Szwarc et al.* 1956 für die anionischen Polymerisation von Styrol geprägt.^{62, 63} Definitionsgemäß handelt es sich bei lebenden Polymerisationen um Kettenwachstumsreaktionen ohne intrinsische Übertragungs- oder Abbruchreaktionen. Daher führen sie zu wohldefinierten Polymeren mit engverteilten Molmassen und einheitlicher Konstitution. Da nach Reaktion aller vorliegenden Monomere die Kettenenden weiterhin aktiv sind, werden weitere Umsetzungen ermöglicht. Blockcopolymere, mehrarmige Strukturen und endfunktionalisierte Polymere sind durch Einsatz von weiteren Monomeren, Kopplungsreagenzien und durch gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien zugänglich. Als direkte Konsequenz des Mangels an Terminierungsreaktionen bleibt die Konzentration an aktiven Kettenenden während des Prozesses nahezu konstant. Dies gilt unter der Voraussetzung, dass die Initiierung zu Beginn der Polymerisation schnell und vollständig abläuft. Für die Molmassenverteilung ergibt sich im Idealfall eine Poisson-Verteilung. Der Polydispersitätsindex (*PDI*) sinkt mit zunehmendem Umsatz und somit mit wachsendem Polymerisationsgrad P_n und strebt gegen den Wert eins. Allgemein ist der *PDI* durch den Quotienten aus dem Gewichtsmittel der Molmasse M_w und dem Zahlenmittel der Molmasse M_n gegeben (Gleichung 4.1).⁶⁴

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{P_n} \quad (2.1)$$

Im Vergleich zur freien radikalischen Polymerisation (FRP) besteht eines der Hauptmerkmale einer lebenden Polymerisation in der vollständig simultanen Initiierung und dem parallelen Wachstum der Ketten. Hierfür muss die Geschwindigkeitskonstante der Initiierung viel größer sein als die der Propagation. Bei der FRP hingegen können die wachsenden Ketten über den gesamten Zeitraum der Polymerisation gebildet werden, was zu breiten Molmassenverteilungen führt. Im Gegensatz dazu führt der Erhalt der aktiven Kettenenden an den wachsenden Makromolekülen über die gesamte Polymerisationsdauer hinweg bis zum vollständigen Umsatz des Monomers zu einheitlichen Molmassen. Der zahlenmittlere Polymerisationsgrad P_n gibt die Anzahl der Wiederholungseinheiten pro Kette an und kann,

wenn die Konzentration der wachsenden Ketten $[P^*]$ gleich der Konzentration des Initiators ist $[I]$, aus dem Verhältnis der Konzentrationen des verbrauchten Monomeren $\Delta[M]$ und des eingesetzten Initiators berechnet werden. Allgemein ist P_n aus dem Zahlenmittel der Molmasse und der Molmasse des Monomeren M_M gegeben (Gleichung 4.2).

$$P_n = \frac{M_n}{M_M} = \frac{\Delta[M]}{[I]} \quad (2.2)$$

Aus den zuvor genannten Bedingungen der lebenden Polymerisation ergeben sich zwei weitere wesentliche Merkmale, durch die sich der lebende beziehungsweise der kontrollierte Charakter einer Polymerisation aufzeigen lässt. Zum einen steht der Polymerisationsgrad in einem linearen Zusammenhang mit dem Umsatz (Abbildung 4.1, rechts). Des Weiteren folgt die Polymerisationsgeschwindigkeit r_p einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung hinsichtlich der Monomerkonzentration $[M]$ mit der Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation k_p , woraus sich bei Auftragung von $\ln([M]/[M_0])$ gegen die Zeit t ein linearer Zusammenhang ergibt (Abbildung 4.1, links).

$$r_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M][I] = k_p[M][P^*] \quad (2.3)$$

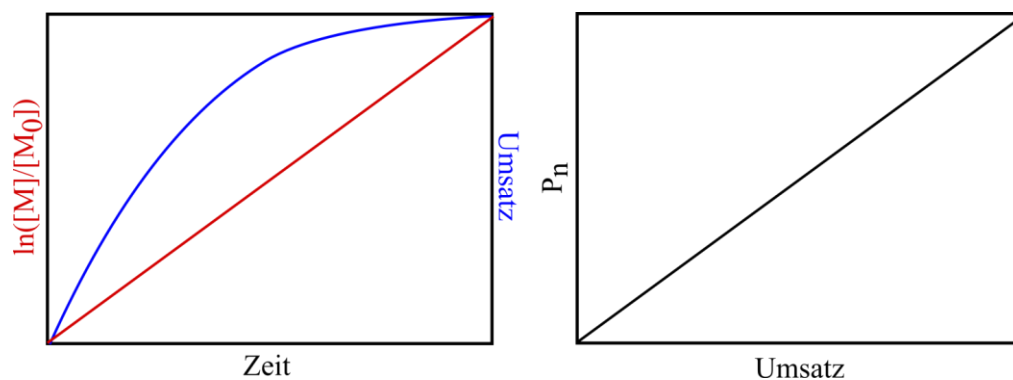


Abbildung 2.1: Darstellung der Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit bei linearer und halblogarithmischer Auftragung bei der lebenden Polymerisation (links) und der Abhängigkeit des Polymerisationsgrades vom Umsatz (rechts).

Obwohl die CRP-Methoden viele Eigenschaften einer lebenden Polymerisation zeigen wie beispielsweise die Kinetik Pseudo-Erster Ordnung, linearer Zuwachs der Molmasse mit dem Umsatz, enge Molmassenverteilungen und gezielte Steuerung der Endgruppenfunktionalitäten sowie der Kettentopologien, können sie nicht als solche bezeichnet werden. Bei diesen Polymerisationen treten im geringen Maße Kettenterminierung-, Kettentransfer- und Nebenreaktionen insbesondere bei höheren Monomerumsätzen auf. Daher werden diese als *kontrollierte* Polymerisationen bezeichnet.^{65, 66} Als wahre lebende Polymerisation gilt die etablierte anionische Polymerisation. Der Nachteil der anionischen Polymerisation liegt allerdings in einer hohen Empfindlichkeit der aktiven Kettenenden gegenüber Verunreinigungen wie Wasser, wodurch ein hoher Anspruch an die Reinheit aller verwendeten Reagenzien, Monomere und Lösungsmittel, aber auch an die verwendete Polymerisations-Apparaturen gestellt wird. Zudem sind Monomere mit aciden Protonen (kleinen pKs-Werte) über eine anionische Polymerisation nicht umsetzbar. Die CRP-Methoden vereinen in sich die Vorteile der anionischen Polymerisation, wie die Synthese wohldefinierter Polymerer und Polymerarchitekturen und der freien radikalischen Polymerisation, wie die Polymerisierbarkeit vieler kommerziell zugänglicher Monomere. Der große Unterschied zwischen konventioneller radikalischer Polymerisation und der CRP liegt in der Konzentration der Radikale und Lebensdauer der wachsenden Ketten während der Reaktion. Bei der freien radikalischen Polymerisation durchläuft das Polymerradikal in einer Lebensdauer von ungefähr einer Sekunde die Initiierungs-, Wachstums- und Terminierungsreaktion. Im Falle der CRP kann die Lebensdauer der wachsenden Kette auf Stunden ausgeweitet werden. Der zugrundeliegende Mechanismus basiert auf einer reversiblen Deaktivierung des wachsenden Kettenendes. Zwischen der Polymerisations-aktiven radikalischen Spezies und einer "schlafenden" inaktiven Spezies besteht ein dynamisches Gleichgewicht. Die Austauschrate zwischen den aktiven Spezies und dem reversiblen Deaktivierungsreagenz sollten dabei schneller als die der Propagation sein.

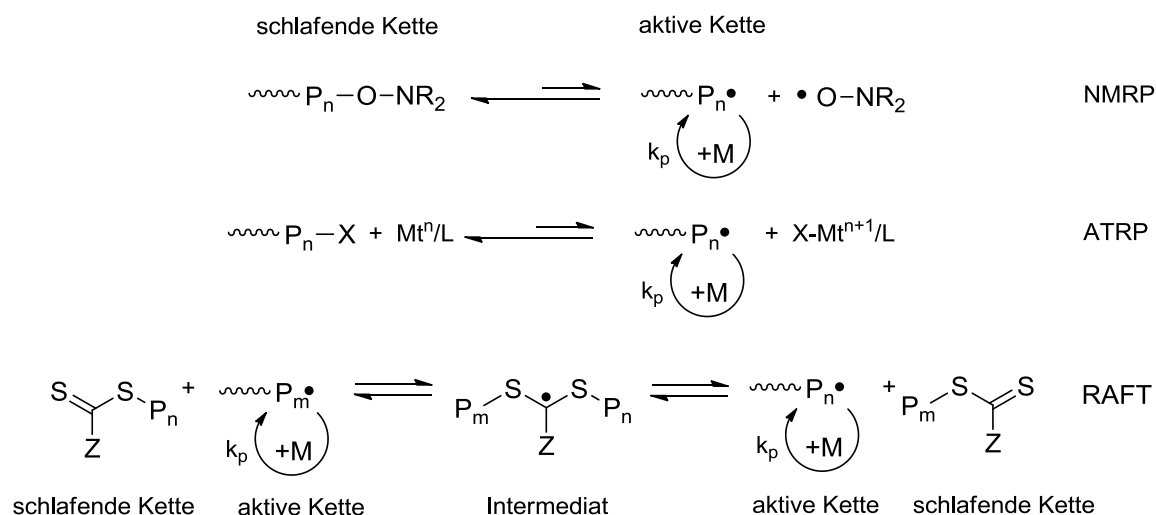


Abbildung 2.2: Schema des dynamischen Gleichgewichts zwischen „schlafender“ und aktiver Spezies bei den drei etablierten CRP-Methoden.

Die reversible Deaktivierung des wachsenden Kettenendes kann über zwei unterschiedliche Strategien erreicht werden. Zum einen kann wie bei der NMRP und ATRP eine persistente radikalische Spezies genutzt werden, die mit einem radikalischen Kettenende reversibel zur schlafenden Spezies reagiert und somit die Radikalkonzentration herabsetzt. Bei der NMRP dient ein Nitroxid-Radikal als reversibles Terminierungsreagenz für das Radikalkettenende unter Bildung eines Alkoxyamins (Abbildung 4.2, oben), während bei der ATRP das radikalische Kettenende durch einen übergangsmetallkatalysierten Ein-Elektronen-Redoxprozess mit einem Halogen reversibel terminiert wird (Abbildung 4.2, Mitte). Mit abnehmender Radikalkonzentration wird die Wahrscheinlichkeit irreversibler Kettenabbrüche durch Disproportionierung und Rekombination gegenüber der Polymerisation stark zurückgedrängt. Der Grund hierfür liegt in den unterschiedlichen Reaktionsordnungen von Propagation und Abbruchreaktionen in der freien radikalischen Polymerisation. Die Propagation folgt einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung, während die Abbruchreaktionen einem Geschwindigkeitsgesetz 2. Ordnung bezüglich der Radikalkonzentration folgen. Im Gegensatz dazu beruht der RAFT-Prozess auf einem degenerativen Kettentransfer (Abbildung 4.2, unten). Hierbei wird ein wachsendes Makro-Radikal unter Freisetzung eines anderen Makro-Radikals zu einem sogenannten RAFT-Agens übertragen, wodurch dieses selbst zu einer schlafenden Spezies wird und später durch eine neuerliche Reaktion mit einem Radikal wieder aktiviert werden kann (Abbildung 2.2, unten). Die Radikalkonzentration wird durch dieses Gleichgewicht nicht verändert. Als RAFT-Agens oder auch sogenannte CTA (chain transfer agent) kommen Dithioester, aber auch Xanthate und Dithiocarbamate (je nach Wahl der eingesetzten Monomeren) zum Einsatz.

Eine Funktionalisierung von PS-Partikeln mit einem RAFT-Agens durch Copolymerisation eines CTA-Inimer in einer dünnen Schale, ist aufgrund des Mechanismus der RAFT-Polymerisation wahrscheinlich nicht möglich. Denn die Polymerisation der Schale verläuft über einen klassischen Radikal-Initiator, welcher ebenfalls zur Initiation des RAFT-Prozesses führt. Matyjaszewski et al. konnte anhand der Kombination aus ATRP und RAFT zeigen, dass die Polymerisation via RAFT in Verbindung mit anderen radikalischen Polymerisationsmethoden zu Konkurrenz-Reaktionen führt, da hierbei die generierten Radikale auch zur Initiierung des RAFT-Prozesses (Abbildung 2.2) führen.⁶⁷ Daher kommt eine Funktionalisierung der PS-Partikel mit RAFT-Agentien für das dieser Arbeit zugrunde liegende Konzept (Abbildung 1.8 Schritt III & IV) nicht in Betracht. Für tiefergehende Informationen sei an dieser Stelle auf die Übersichtsartikel von Moad, Rizzardo und Thang hingewiesen.⁶⁸⁻⁷⁰ Aufgrund der Abwesenheit solcher radikalischen Konkurrenzreaktionen ist eine Funktionalisierung mit NMRP- und ATRP-Inimeren theoretisch besser geeignet, um Polymere an Latex-Partikel anzubinden. So konnte Zhao et al. die Kombination der beiden radikalischen Polymerisationsmethoden erfolgreich zur Pfropfung von Polystyrol und Poly(*tert*-butylacrylat) über einen bifunktionalen ATRP/NMRP-Initiator an Silika-Partikeln nutzen.⁷¹⁻⁷³ Im Folgenden werden NMRP und ATRP aufgrund ihrer hohen Bedeutung für diese Arbeit näher beschrieben.

2.2 „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“ NMRP

Die NMRP ist die erste beschriebene CRP-Methode und wurde von Solomon et al. 1985 eingeführt. Die Autoren konnten allerdings noch keine Kontrolle über M_n und PDI erreichen.⁷⁴ Erst nach den bahnbrechenden Arbeit von Georges et al. 1993, in denen kontrollierte Polymerisationen via NMRP gezeigt werden konnten, erlangte diese Methode große Aufmerksamkeit in der Polymerchemie.⁷⁵ Die NMRP ist eine besonders attraktive CRP-Methode, da sie im Vergleich zur ATRP ohne den Zusatz von Übergangsmetallen auskommt und im Vergleich zur RAFT farb- und geruchlose Polymere ohne nachträgliche anspruchsvolle Aufreinigung liefert. Die Initiierung kann über einen bimolekularen oder unimolekularen Initiator erfolgen. Die bimolekulare Initiierung erfordert die Kombination eines traditionellen freien Radikalstarters (beispielsweise Benzoylperoxid (BPO) oder 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN)) mit einem Nitroxid-Radikal (beispielsweise 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxyl (TEMPO), siehe Abbildung 2.3). Die Nachteile der Initiierung mit konventionellen Radikalstartern liegen in der schlecht definierten Struktur und Konzentration der initiiierenden Spezies, wodurch die Molmassenkontrolle erschwert ist. Im Gegensatz hierzu liefert die Thermolyse eines unimolekularen Initiators, bei denen es sich um Alkoxyamine mit meist ähnlicher Struktur des deaktivierten Kettenendes handelt (TEMPO-Alkoxyamin Abbildung 2.3), eine Freisetzung des initiiierenden Radikals und des Nitroxids in äquimolaren Verhältnissen. Hierdurch ist die Effizienz des Initiators 100% und die Struktur der Kettenenden

wohldefiniert. Ebenso kann die Molmassen gut kontrolliert werden.⁷⁶ Der Nachteil der klassischen NMRP mit TEMPO als reversiblen Terminierungsagens beziehungsweise dessen Alkoxyamin liegt zum einen in der hohen Polymerisationstemperatur ($T > 100^\circ\text{C}$) aufgrund der hohen Stabilität der C-ON-Bindung. Zum anderen ist dieses System aufgrund der Stabilität der deaktivierten Spezies auf von Styrol abgeleitete Monomere beschränkt. Acrylate und Methacrylate können auf diese Weise nicht polymerisiert werden. Erst durch die Entwicklung neuartiger Nitroxide (wie beispielsweise *N-tert*-Butyl-*N*-(1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl)-*N*-oxyl (DEPN mit dem Handelsname SG1) oder 2,2,5,5-Tetramethyl-4-phenyl-3-azahexane-3-oxyl (TIPNO)) wurde die Polymerisation von Acrylaten, Acrylamiden und konjugierten Dienen ermöglicht.⁷⁷

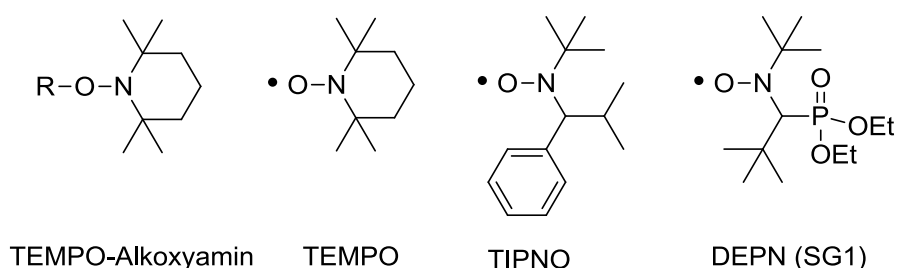


Abbildung 2.3: Gebräuchliche NMRP-Agentien.

2.2.1 Mechanistische Aspekte der NMRP

Einen detaillierten Einblick in die Kinetik der NMRP lieferten Bertin et al. in einem Übersichtsartikel.⁷⁸ Auf Grundlage dessen wird hier der Mechanismus der NMRP kurz beschrieben. Der Verlauf der NMRP ist in Abbildung 2.2 in Form eines vereinfachten Schemas dargestellt. Im Auftaktschritt wird durch eine unimolekulare homolytische Spaltung ein Alkoxyamin $\text{R-ONR}'_2$ in ein propagierendes Alkylradikal $\text{R}\cdot$ und ein persistentes Nitroxid $\cdot\text{ONR}'_2$ -Radikal gespalten, das durch Rekombination wieder zurück zum "schlafenden" Alkoxyamin reagieren kann. Im Idealfall reagiert das Nitroxidradikal nur mit dem wachsenden Kettenende und nicht mit sich selbst oder dem eingesetzten Monomer. Des Weiteren sollten keine Nebenreaktionen wie beispielsweise H-Transfer-Reaktionen in die Gleichgewichte der Reaktionen eingreifen. Kurz nach der Entdeckung der NMRP konnte Johnson et al.⁷⁹ durch eine numerischen Analyse zeigen, dass das herkömmliche 3-Stufen-Schema der freien Radikalpolymerisation - bestehend aus Initiation (Stufe I), Propagation (Stufe II) und Terminierung (Stufe III) - die am besten geeignete Beschreibung des NMRP-Prozess ist (Abbildung 2.4). Die Terminierung wird hierbei als Self-Cross-Termination bezeichnet und unterscheidet sich von den klassischen Abbruchreaktionen der radikalischen Polymerisation (Rekombination und Disproportionierung). Die Rolle der Initiierungsphase

auf den Verlauf der NMRP wurde unter der Annahme vernachlässigt, dass die Homolyse des Initiators nicht langsamer sein sollte als die Homolyse der schlafenden Polymer-Spezies. Die analytisch-kinetische Gleichung (2.4),⁸⁰ die den Monomer-Umsatz an die Geschwindigkeitskonstanten der Propagation k_p und Terminierung k_t sowie das Gleichgewicht zwischen schlafender und aktiver Spezies K_{eq} und die Ausgangskonzentration des Initiators $[I_0]$ knüpft, wurden unabhängig durch Fischer⁸¹ und Fukuda et al.⁸² unter der Annahme einer Steuerung durch einen persistenten Radikal-Effekt (PRE) entwickelt.

$$\ln \left(\frac{[M_0]}{[M]} \right) = \frac{3}{2} k_p \left(\frac{K_{eq}[I_0]}{6k_t} \right)^{1/3} t^{2/3} \quad (2.4)$$

Das komplette kinetische Schema bestehend aus den drei zuvor erwähnten Stufen ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Stufe-I (Initiierung) besteht aus einem Gleichgewicht zwischen der schlafenden und aktiven Spezies, welches aus der Homolyse des Initiators $\mathbf{R-ONR'_2}$ sowie deren Rückreaktion die Kreuzkupplung zwischen den Alkylradikalen und dem steuernden Nitroxid $\bullet\mathbf{ONR'_2}$ besteht. Allgemein gilt, je schneller die Homolyse des initiiierenden Alkoxyamin ist, desto besser ist die Kontrolle der Polymerisation. Stufe-II (Propagation) besteht aus dem Gleichgewicht zwischen dem Kettenwachstum der aktiven Spezies durch Anlagerung einer oder mehrerer Monomer-Einheiten \mathbf{M} und deren Rückreaktion zur schlafenden Spezies (Alkoxyamin). Unter Stufe-III fällt die Terminierung zweier C-zentrierter Radikale mit k_t , wie sie auch in der freien radikalischen Polymerisation auftreten können. Des Weiteren können bei der NMRP noch zwei weitere Abbruchreaktionen formuliert werden. Zum einen ein intramolekularer Protonen-Transfer (Cope-Eliminierung) der schlafenden Spezies mit $k_{d,D}$ und des Weiteren ein intermolekularer Protonen-Transfer zwischen Nitroxid und C-zentrierten Radikalen mit $k_{c,D}$. In theoretischen und experimentellen Arbeiten konnte gezeigt werden, dass diese Nebenreaktionen bei 0,5 mol% Protonen-Transfer keinen Einfluss auf die NMRP haben, welche bis zu 2 mol% an Protonen-Transfer toleriert. Bei höheren Anteilen der Protonen-Transfer-Reaktionen geht die Kontrolle des NMRP-Prozesses verloren. Allgemein gilt, dass im Falle von Styryl-Resten diese Protonen-Transfer-Reaktionen vernachlässigbar klein sind und die Polymerisation nicht beeinflusst wird. Im Falle von Acryl-Radikalen sind diese Reaktionen jedoch stärker begünstigt, so dass nicht alle Nitroxid-Derivate zur Kontrolle dieser Monomere führen. Der Protonen-Transfer tritt bei Methacryl-Radikalen für fast alle Nitroxid-Derivate auf, weshalb diese Monomere nicht via NMRP polymerisiert werden können. Daher spielt die NMRP gegenüber den anderen beiden CRP-Methoden eine eher untergeordnete Rolle und findet zu meist nur für styrolische Monomere eine Anwendung. Allerdings ist sie, wie im Folgenden gezeigt

wird, insbesondere für die Synthese von Oberflächen-verankerten Polystyrolketten mit hoher Schichtdicke, immens wichtig.

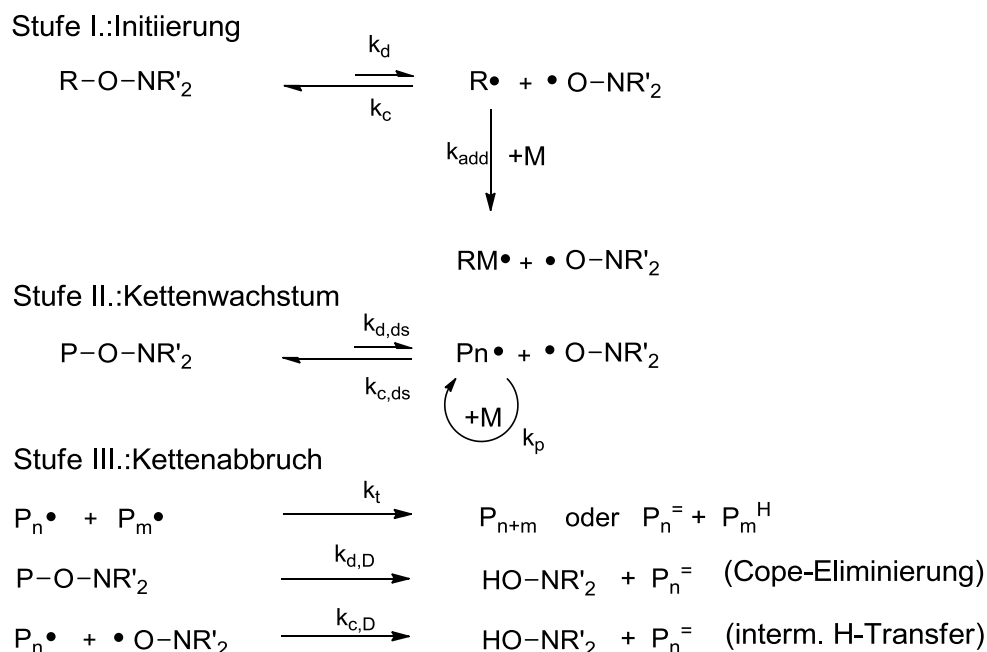


Abbildung 2.4: Mechanismus der NMRP mit den drei Stufen Initiierung (Stufe I), Propagation (Stufe II) und Abbruchreaktionen (Stufe III).

2.2.2 Oberflächen-initiierte „Nitroxide-Mediated Radical Polymerization“ (SI-NMRP)

Husseman *et al.* berichteten als erste über die SI-NMRP und konnten mit dieser bis zu 120 nm dicke PS-Bürsten ausgehend von einem mit TEMPO-Alkoxyamin funktionalisierten Siliziumsubstrat synthetisieren.⁸³ Bei der Oberflächen-initiierten Variante der NMRP wird die maximale Anzahl von persistenten Radikalen durch die Gesamtzahl von Initiator-Molekülen auf der Substratoberfläche begrenzt, die besonders für planare Substrate mit geringen spezifischen Oberflächen relativ niedrig ist. Folglich wird die reversible Terminierung aufgrund der quasi unendlichen Verdünnung von persistenten Radikalen in dem Reaktionsmedium unwirksam. Dieses Problem konnte durch Zugabe einer vorbestimmten Menge an "freiem" Alkoxyamin zum Reaktionsgemisch gelöst werden. Durch die Zugabe von freiem (Opfer-) Initiator wird jedoch eine große Menge an freiem, nicht Oberflächen-gebundem Polymer gebildet. Ein zusätzlicher Reinigungsschritt wird somit erforderlich, um das physisorbierte Polymer aus den gepropften Polymerbürsten zu entfernen. Husseman *et al.* konnten außerdem zeigen, dass die Molmasse M_n und der PDI des gepropften und freien PS in der Lösung fast identisch sind. Des Weiteren konnten die Autoren einen Zusammenhang zwischen der Schichtdicke der Polystyrol-Bürsten auf

dem Si-Wafer und dem zahlenmittleren Molekulargewicht des freien Polymers beobachten. Die erzielte Pfropfdichte lag bei ungefähr $0,5 \text{ nm}^{-2}$ und befindet sich damit im CPB-Regime (Abbildung 3.2, links). Devaux et al. konnten die Pfropfdichte in einem ähnlichen System sogar noch erhöhen, indem sie die Alkoxyamin-Einheiten durch eine Langmuir-Blodgett-Technik immobilisierten.⁸⁴ Entgegen Hussemans Studien beobachteten sie einen etwas niedrigeren PDI und eine um 25% höhere Molmasse des gepfropften im Vergleich zum freien Polymer. Auch Voccia et al. haben durch die Pfropfung eines TEMPO-Inimers auf einer Stahloberfläche und anschließende SI-NMRP von Styrol in Gegenwart eines freien Initiators zeigen können, dass die Molmassenverteilungen der gepfropften und der freien Ketten keinen Unterschied aufwiesen.⁸⁵ Zu demselben Ergebnis kamen auch Bartholome et al. bei experimenten zur Pfropfung von PS-Ketten auf DEPN-Alkoxysilan-funktionalisierte Silika-Partikel.⁸⁶ Das Studium der Literatur liefert also keine eindeutige Aussage über die Vergleichbarkeit der Molmassen bei der SI-NMRP. Allgemein wurde die SI-NMRP zur Funktionalisierung unterschiedlichster Substrate wie Siliziumwafer, Magnetit- oder Titandioxid-Nanopartikel, Stahl, Merrifield-Harze, Ruß, Kohlenstoffnanoröhren mit diversen styrolischen Polymeren sowie Poly(3-vinylpyridin) (P3VP), Poly (4-vinylpyridin) (P4VP), Polystyrolsulfonat (PSS) genutzt.⁸⁷

2.3 „Atom Transfer Radical Polymerization“ ATRP

Die ATRP wurde zum ersten Mal 1995 zeitnah von Matyjaszewski⁸⁸, Sawamoto⁸⁹ und Percec⁹⁰ beschrieben und basiert auf der in der organischen Chemie bekannten Übergangsmetall-katalysierten Atom Transfer Radical Addition (ATRA).⁹¹ Die ATRP findet am häufigsten von den drei CRP-Methoden in der Literatur Erwähnung, womit sie als die wichtigste kontrollierte Polymerisationsmethode bezeichnet werden kann. Bei der klassischen und meist angewendeten Variante der ATRP wird die Initiierung beziehungsweise die Aktivierung der schlafenden Spezies durch eine Übergangsmetallkomplekx-katalysierte homolytische Spaltung einer Kohlenstoff-Halogenverbindung erreicht, wodurch die wachsenden Radikale erzeugt werden. Hierbei geht der Übergangsmetallkomplex durch eine oxidative Addition des abstrahierten Halogenatoms in eine höhere Oxidationsstufe über. Durch Umkehr dieses Schrittes wird die Kohlenstoff/Halogen-Bindung wieder ausgebildet und die Kette deaktiviert. Daneben sind weitere Varianten wie beispielsweise die inverse ATRP bekannt, bei der die Initiierung über einen klassischen Radikalstarter in Gegenwart eines Übergangsmetallkomplexes in der höheren Oxidationsstufe erfolgt. Aber auch andere Methoden, bei denen beispielsweise der Einsatz äquimolarer Mengen an Übergangsmetallkomplexen durch Zugabe eines Reduktionsagens verringert werden kann sind bereits in der Literatur beschrieben. Im Folgenden wird auf der Grundlage des aktuellen Übersichtartikels von Matyjaszewski⁹² die klassische Kupfer-katalysierte ATRP aufgrund ihrer großen Bedeutung innerhalb dieser Arbeit hinsichtlich ihrer mechanistischen Aspekte sowie deren Einflussgrößen näher beschrieben.

2.3.1 Mechanistische Aspekte der ATRP

Der Mechanismus der Kupfer-katalysierten ATRP ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Die Radikale werden in einem vorgelagerten Gleichgewicht durch einen reversiblen Redox-Prozess aus dem Alkylhalogenid ($R-X$) gebildet. Die homolytische Abspaltung des Halogenatoms (X) wird durch einen Kupfer(I)komplex $[Cu(I)X(L)_n]$ in einer Einelektronen-Transfer (eng. *single electron transfer*: SET)-Reaktionen eingeleitet, der gleichzeitig zum Kupfer(II)komplex $[Cu(II)X_2(L)_n]$ oxidiert wird. Das Alkylradikal ($R\bullet$) lagert wenige Monomermoleküle (M) an und wird durch den zuvor gebildeten Kupfer(II)-Komplex wieder reversibel in die schlafenden Spezies ($RM-X$) überführt. In der anschließenden Reaktionsphase werden durch das vorgelagerte Gleichgewicht immer wieder die aktiven Spezies ($P_n\bullet$) durch den Kupfer(I)komplex $[Cu(I)X(L)_n]$ generiert, weitere Monomere werden angelagert und werden dann durch Übertragung des Halogens vom Kupfer(II)komplex $[Cu(II)X_2(L)_n]$ zur „schlafenden“ Spezies (P_n-X) oxidiert. Der reversible homolytische Halogentransfer der „schlafenden“ oder aktiven Spezies auf den Kupferkomplex verläuft konzertiert: Dieser wird als sogenannter Inner-Sphere Electron-Transfer Prozess (ISET) bezeichnet. Durch das Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichgewicht, das auf der Seite der schlafenden Spezies liegt ($k_d \gg k_a$), wird die Radikalkonzentration während der Polymerisation sehr gering gehalten. Irreversible bimolekulare Terminierungsreaktionen wie Rekombination oder Disproportionierung werden somit bis zu hohen Umsätzen erfolgreich unterdrückt. Zusätzlich erhöht der sogenannte persistent radical effect (PRE) die Kontrolle: bei jedem Kettenabbruch wird die Konzentration an Desaktivator $[Cu(II)X_2(L)_n]$ erhöht und gleichzeitig das Gleichgewicht zur schlafenden Spezies verschoben, wodurch die Konzentration an aktiven Ketten ($[P_n\bullet]$) weiter sinkt.

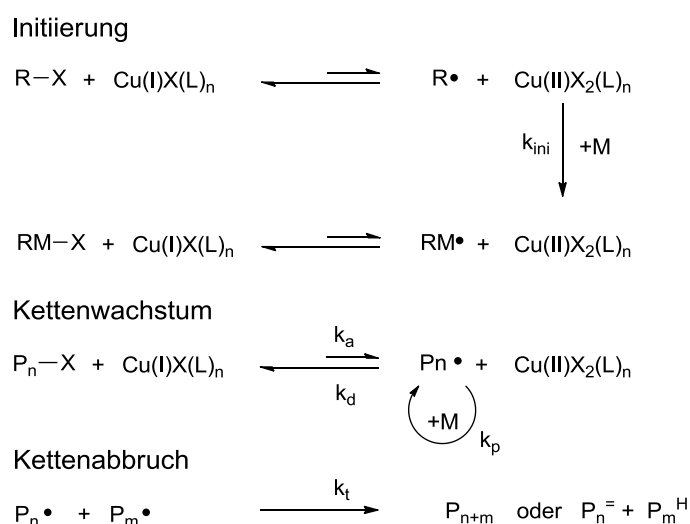


Abbildung 2.5: Mechanismus der ATRP mit den drei Phasen Initiierung, Propagation und Terminierung.

Das Geschwindigkeits-Zeit-Gesetz der Kupferkomplex-katalysierten ATRP kann unter der Annahme eines vorgelagerten Gleichgewichtes zwischen Aktivierung und Deaktivierung $K_{eq} = k_a/k_d$, einer vollständigen Initiierung sowie der Vernachlässigung von Abbruchsreaktionen ($[R-X] = [P_n-X] = \text{konst.}$) durch Gleichung (2.5) beschrieben werden.

$$r_p = k_p [RX][M] K_{eq} \frac{[Cu(I)X(L)_n]}{[Cu(II)X_2(L)_n]} \quad (2.5)$$

Der Monomer-Verbrauch in der kontrollierten Polymerisation verläuft erwartungsgemäß nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung. Ein wesentlicher Aspekt der ATRP ist die Abhängigkeit der Reaktionskinetik von sowohl dem Terminierungsagenz $[Cu(II)X_2(L)_n]$ als auch dem Aktivator $[Cu(I)X(L)_n]$. Die resultierenden Molekulargewichte sind dabei nicht von der Konzentration an Übergangsmetall abhängig und werden durch das Verhältnis $[M_0]/[R-X]$ bestimmt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit r_p hingegen ist proportional zu dem Verhältnis aus der Konzentrationen von Aktivator zu Terminierungsagenz $[Cu(I)X(L)_n]/[Cu(II)X_2(L)_n]$ und steigt mit zunehmender Initiator-Konzentration $[R-X]$. Somit kann die Polymerisationsgeschwindigkeit durch einen Überschuss an Cu(I)-Komplex gesteigert werden. Den gleichen Effekt hat die Zugabe von metallischem Kupfer, da Cu(II) in Verbindung mit Cu(0) zu Cu(I) komproportioniert. Dies führt allerdings auch zu einer Erhöhung der Polydispersität. Im Gegenzug führen höhere Konzentrationen an Terminierungsagenz (durch Zugabe von kleinen Mengen vor der Polymerisation) zu kleineren Abbruchraten und somit auch zu kleineren Polydispersitäten. Dadurch gewinnt man zwar eine bessere Kontrolle, allerdings nur auf Kosten einer geringeren Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Prozentsatz der "toten Ketten" (eng. dead chain fraction: DCF) in der ATRP ist gewöhnlich geringer als 10%. Der Zusammenhang zwischen Desaktivator-Konzentration $[Cu(II)X_2(L)_n]$ und dem PDI ist in Gleichung (2.6) gegeben. Des Weiteren ist der PDI von der Initiatorkonzentration $[R-X]$, der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante k_p , der Deaktivierungskonstante k_d und vom Umsatz des Monomeren U abhängig.

$$PDI = 1 + \frac{1}{P_n} + \left(\frac{k_p [RX]}{k_d [Cu(II)X_2(L)_n]} \right) \left(\frac{2}{U} - 1 \right) \quad (2.6)$$

2.3.2 Komponenten in der ATRP

Die Popularität der ATRP ist in der breiten Anwendbarkeit der kontrollierten Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren wie Styrole, (Meth)acrylate, (Meth)acrylamide und Acrylnitril begründet.⁹³ Obwohl die ATRP verschiedenste funktionelle Gruppen wie Hydroxy, Amino, Amido, Ether, Ester toleriert und diesbezüglich keiner Einschränkung unterliegt, unterscheiden sich die Monomere in ihrem Polymerisationsverhalten erheblich. Beispielsweise ist bei 80 °C die Polymerisationsgeschwindigkeit von Styrol (S) etwa halb so groß wie die von MMA und fast 2 Größenordnungen kleiner als die von Methylacrylat (MA) bei 10% DCF (entspricht 90% Erhalt der Ketten-Endfunktionalität).⁹⁴ So ist es möglich, Poly(methylacrylat) (PMA) mit 10% DCF bei einem angestrebten Polymerisationsgrad $P_n=500$ mit 60% Umsatz in 37 s herzustellen. Allerdings erfordert die Polymerisation bei gleichem Maß an Kontrolle 13 Stunden für MMA und 2,8 Tage für Styrol (PS). Wichtig an dieser Stelle ist zu erwähnen, dass die ATRP-Gleichgewichtskonstante ($K_{ATRP}=k_a/k_d$) neben der geeigneten Wahl des Monomeren auch in großem Maße von der Struktur der Katalysatoren und der Alkylhalogenide (d.h. der Struktur der aktiven und schlafenden Ketten nach Anlagerung von Monomer an die Initiatoreinheit) abhängt. Somit muss für das jeweilige Monomer ein geeigneter Katalysator ausgewählt werden. Daneben spielt die Wahl des Halogenids, zum Einen des (Makro)-Initiators sowie auch des Kupfersalzes, eine erhebliche Rolle, da die Bindungsdissoziationsenergie (Iod < Brom < Chlor) der Abgangsgruppe die Reaktivität wesentlich beeinflusst. Alkylchlorid (Makro)-Initiatoren zeigen eine ATRP-Gleichgewichtskonstante, die um 1-2 Größenordnungen niedriger ist im Vergleich zu einem analogen Alkylbromid. Aus diesem Grund haben sich in der Praxis gemischte Systeme bestehend aus einem Alkylbromid und CuCl bewährt, da hierdurch niedrigere Propagationsgeschwindigkeiten in Bezug auf die Initiierungsgeschwindigkeit und somit eine erhöhte Initiierungseffizienz des (Makro)-Initiator sowie geringere Polydispersität erzielt werden können.⁹⁵ Aufgrund der großen Popularität und des breiten Einsatzgebietes der ATRP ist mittlerweile ein großes Sortiment von Initiatoren kommerziell erhältlich. Insbesondere Alkylhalogenide (R-X) mit aktivierenden Substituenten am α -Kohlenstoff wie beispielsweise Aryl-, Carbonyl- oder Allylgruppen - werden typischerweise bei ATRP verwendet. Die Reaktivität des Initiators ist zum einen mit dem stabilisierenden Substituenten und seinen elektronenziehenden Eigenschaften verbunden ($-C(O)NEt_2 < -Ph \approx -C(O)OR \ll -CN$), und zum anderen steigt die Reaktivität mit zunehmender Substitution am Initiator (primär < sekundär < tertiär). Der wichtigste Bestandteil eines ATRP-Initiatorsystems ist bei Weitem der Katalysator, bestehend aus einem Übergangsmetallkomplex mit einem oder mehreren Liganden. Der Katalysator steuert den Austausch zwischen „schlafender“ und „aktiver“ Spezies und bestimmt somit die Lage des ATRP-Gleichgewichts. Verschiedenste Übergangsmetalle wie beispielsweise Molybdän, Rhenium, Ruthenium, Eisen, Nickel, Pal-

ladium etc. konnten bereits erfolgreich für die ATRP eingesetzt werden.⁹⁶ Allerdings hat der Einsatz von Kupfer gegenüber allen anderen Übergangsmetallen mehrere Vorteile:

- zwei leicht zugänglich Oxidationsstufen über SET-Reaktionen
- Angemessene Affinität zum Halogen
- niedrige Affinität gegenüber Wasserstoff
- geringe Neigung zur Komplexbildung mit polaren Monomeren.

Die Rolle des Liganden ist zum einen, das Kupfersalz im Reaktionsmedium zu lösen und darüber hinaus das Redox-Potential des Kupfers in Bezug auf den Halogentransfer einzustellen. Mehrzählige stickstoffhaltige Liganden werden am häufigsten in Kombination mit Kupfer in der ATRP verwendet. Die Aktivität des Liganden ist insbesondere abhängig von:

- Verknüpfungseinheit zwischen den N-Atomen ($C4 < C3 < C2$);
- Topologie des Liganden (cyclische \approx linear $<$ verzweigt);
- Natur des Liganden (Arylamin $<$ Alkylamin \approx Pyridin);
- Sterische Effekte.

Abbildung 2.6 zeigt Beispiele von bewährten und in dieser Arbeit eingesetzten Liganden, sortiert nach zunehmender Aktivität. Alle aufgeführten Liganden zeigen einen optimalen Wert der ATRP-Gleichgewichtskonstante mit $k_a < k_d$ und liefern somit eine guten Kontrolle der Polymerisation.

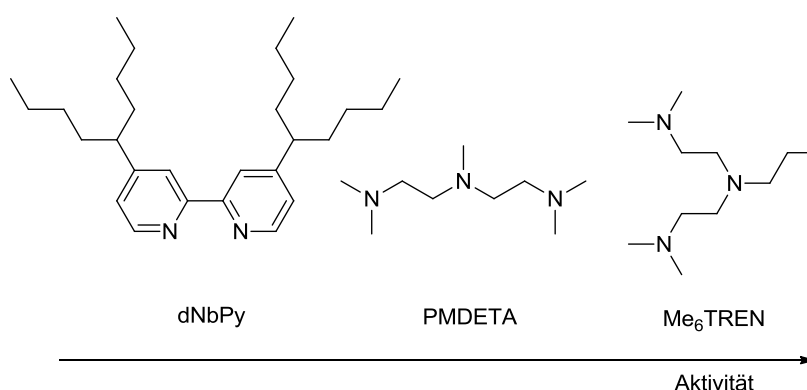


Abbildung 2.6: N-Liganden für die Kupfer-katalysierte ATRP, sortiert nach aufsteigender Reaktivität: 4,4-Di(5-nonyl)-2,2'-bipyridin (dNbpy) $<$ *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) $<$ Tris(2-dimethylaminoethyl)-amin (Me₆TREN).

2.3.3 Oberflächen-initiierte „Atom Transfer Radical Polymerization (SI-ATRP)

Die erste erfolgreiche Oberflächen-initiierte ATRP (SI-ATRP) auf flachen Substraten wurde 1998 von Ejaz et al. beschrieben.⁹⁷ Seither wurde die SI-ATRP zur Pfropfung verschiedenster Polymere auf diversen flachen, aber auch gekrümmten Substraten genutzt.¹⁸ Der Mechanismus des Oberflächen-initiierten ATRP-Prozesses ist in Abbildung 2.7 dargestellt.⁹⁸ Er unterscheidet sich dabei nicht von der homogenen ATRP in Lösung. Auch hier erfolgt die Initiierung durch einen Aktivator $[\text{Cu(I)X(L)}_n]$. In diesem Fall findet es jedoch an einem Oberflächen-verankerten Initiator über einen Elektronen-Halogentransfer statt. Das gebildete Oberflächen-verankerte Radikal addiert wenige Monomere bevor es von einem Desaktivator $[\text{Cu(II)X}_2(\text{L})_n]$ wieder durch Übertragung eines Halogens terminiert wird. Jede Kette durchläuft diesen Aktivierungs-Propagations-Desaktivierung-Zyklus vielfach im Verlauf der Reaktion, so dass alle Ketten, global betrachtet, simultan von der Oberfläche aus wachsen.

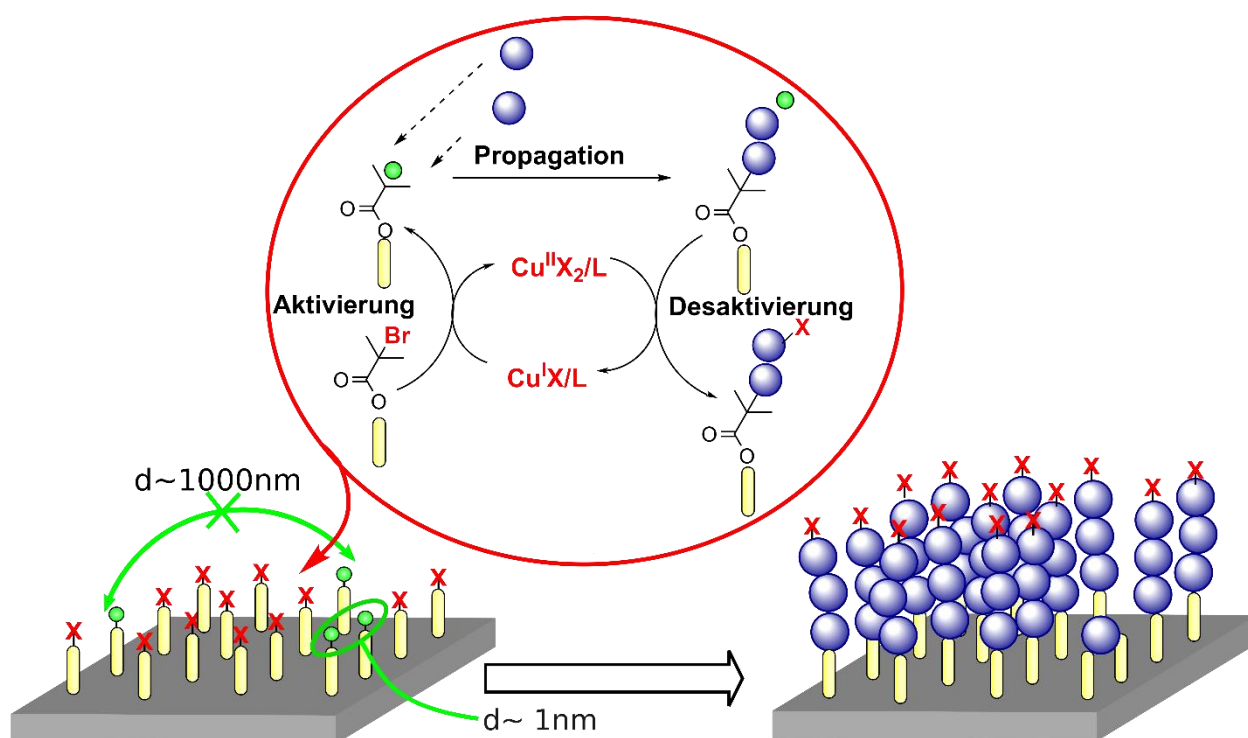


Abbildung 2.7: Mechanismus einer Oberflächen-initiierten ATRP. Links ist die Verteilung von schlafenden (rote X) und radikalischen Spezies (grüne Punkte) auf einer Oberfläche gezeigt. Zu einer Abbruchreaktion kommt es nur, wenn eine schlafende Spezies nahe einem Radikal aktiviert wird, was höchst unwahrscheinlich ist. Die Pfropfdichte in dem gezeigten Beispiel beträgt 1 Kette je nm^2 und einer Radikalkonzentration von 10^6 Ketten je nm^2 . Diese Werte entsprechen einem Abstand von ca. 1 nm zwischen den Ketten und einer Interradikalentfernung von 1000 nm. Somit können Abbruchsreaktionen nur auftreten, wenn ein Aktivator eine schlafende Kette direkt neben einem bestehenden Radikal aktiviert. Daher kann eine höhere Aktivator-Konzentration zu mehr Abbrüchen führen.^{40, 98}

Die größte Herausforderung bei der SI-ATRP besteht darin, die Desaktivator-Konzentration nach der Übertragung des Halogenatoms zum Kupfer-Katalysator zu erhöhen. Andernfalls wachsen die Ketten unkontrolliert, da die Anzahl an Desaktivator-Spezies im Vergleich zu den wachsenden Radikalen zu niedrig ist, um die aktiven Ketten reversibel mit einem Halogen zu terminieren. Zwei alternative Ansätze wurden zur Erhöhung der Desaktivator-Konzentration entwickelt: Ein Ansatz basiert auf der Zugabe von Desaktivator, während der andere Ansatz den Zusatz von freiem, sogenannten „Opfer“-Initiator nutzt. Die Methode des zusätzlichen Desaktivators (Cu(II)X_2) wurde zuerst erfolgreich von Matyjaszewski et al. eingesetzt.⁹⁹ Durch dieses Verfahren konnte der Anteil an gepfropftem Polymer zeitlinear mit fortschreitender Polymerisationsdauer erhöht werden. Alternativ zu diesem Verfahren kann die Desaktivator-Konzentration durch Zusatz von „Opfer“-Initiator erhöht werden. Bei dieser Strategie werden - analog der SI-NMRP - kleine Mengen an ungepfropften Startermolekülen dem funktionalisierten Substrat vor Beginn der Reaktion zugesetzt. Das Ergebnis ist eine gleichzeitig fortschreitende Polymerisation an der Oberfläche sowie in Lösung. Dieser Ansatz bietet eine Reihe von Vorteilen sowohl während der Synthese als auch bei der Charakterisierung der Polymerbürsten. Eine ausreichende Konzentration an Desaktivator wird bei dem Verfahren mit freiem Initiator durch die Terminierung von Radikalen in der Lösung gebildet. Wie auch bei der SI-NMRP bietet dieses Verfahren den Vorteil, dass das freie Polymer mit Standard-Techniken wie beispielsweise der Gelpermeationschromatographie (GPC) hinsichtlich Kettenlänge und Molmassenverteilung analysiert werden kann. Von Pyun et al. wurden die Kettenlänge und Polydispersität von gepfropften und freien Ketten verschiedener Polymere aus der SI-ATRP auf Silika-Partikeln studiert.¹⁰⁰ Diese Studien zeigten eine gute Übereinstimmung der Molmasse und des Polydispersitätsindex sowohl für Polystyrol als auch Polybutylacrylat.

Neben der Untersuchung von freiem und gepfropftem Polymer ist die erreichbare Pfropfdichte und damit verbunden die Initiierungseffizienz eine zentrale Fragestellung bei allen SI-CRP-Verfahren, da diese die Konformation der Polymerbürsten und somit die Oberflächeneigenschaften enorm beeinflussen. Für die in Lösung durchgeführte homogene ATRP ist bekannt, dass die Initiierungseffizienz nahe 100 % liegt.^{101, 102} Bei den SI-CRP-Verfahren hängt die Initiatoreffizienz hingegen in starkem Maße von dem Ankerabstand der Initiatoren ab. In Arbeiten von Moh et al. konnten anhand der Pfropfung von PMMA via SI-ATRP gezeigt werden, dass ab einer gewissen Konzentration an gepfropften Ketten auch bei Erhöhung der Initiator-Pfropfdichte die Pfropfdichte des Polymeren nicht weiter zunimmt, sondern gegen einen konstanten Wert von ca. $0,8 \text{ nm}^{-2}$ strebt.¹⁰³ Diese reduzierte Initiierungseffizienz in der SI-ATRP wurde von Tsujii et al. mit einem Ausschluss-Volumen-Argument erklärt.¹⁰⁴ Ausschlaggebend für die maximal erreichbare Pfropfdichte ist die Querschnittsfläche pro Monomereinheit a^2 . Diese ergibt sich aus dem molekularen Volumen einer Monomereinheit v_0 (abgeschätzt aus der Bulkdicke) und der

Konturlänge pro Monomereinheit l_0 zu $a^2 = v_0/l_0$. Dieses Phänomen wird in Abbildung 2.8 veranschaulicht. Die Monomereinheiten der Polymerbürsten sind als grüne Kugeln dargestellt. Die Querschnittsfläche pro Monomereinheit wird auf der rechten Seite in Abbildung 2.8 durch den gelben Bereich auf der Oberfläche und im Inneren einer Monomereinheit abgebildet. Die Konturlänge der Monomereinheit l_0 ist der Abstand zwischen dem Schwerpunkt der beiden Einheiten in der Kette. Ein typischer Wert der Konturlänge von Vinylmonomer-Einheiten ist $l_0 = 0,25$ nm. Um die Pfropfdichte für verschiedene Monomere besser vergleichen zu können, wird an dieser Stelle eine dimensionslose Pfropfdichte σ^* eingeführt, die sich aus der Querschnittsfläche a^2 und der experimentell observablen Pfropfdichte σ zu $\sigma^* = a^2 \sigma$ ergibt. Der maximal erreichbare Wert von σ^* beträgt 1. Das entspricht einer dichten Packung an gepfropften Ketten, die alle in trans-Konformation vorliegen. Die dichteste Packung von Ketten ist auf der linken Seite in Abbildung 2.8 dargestellt. Die Pfropfdichten von 0,5 bis 0,8 Ketten pro nm^2 entsprechen einer dimensionslosen Pfropfdichte von $\sigma^* = 0,4$ bis 0,6. Theoretische Arbeiten von Tsujii et al., die in ihrer Simulation von zufälligen und irreversibel adsorbierten Kugeln auf einem flachen Substrat ausgingen, ergaben einen Wert für die mittlere Flächenbelegung von $\sigma^* = 0,6$.¹⁰⁴ Die Flächenbedeckung von $\sigma^* = 0,6$ ist in der Mitte von Abbildung 2.8 gezeigt. Die theoretische Betrachtung der maximal erreichbaren Pfropfdichte von Tsujii et al. ist in sehr guter Übereinstimmung mit den Experimenten von Moh et al.

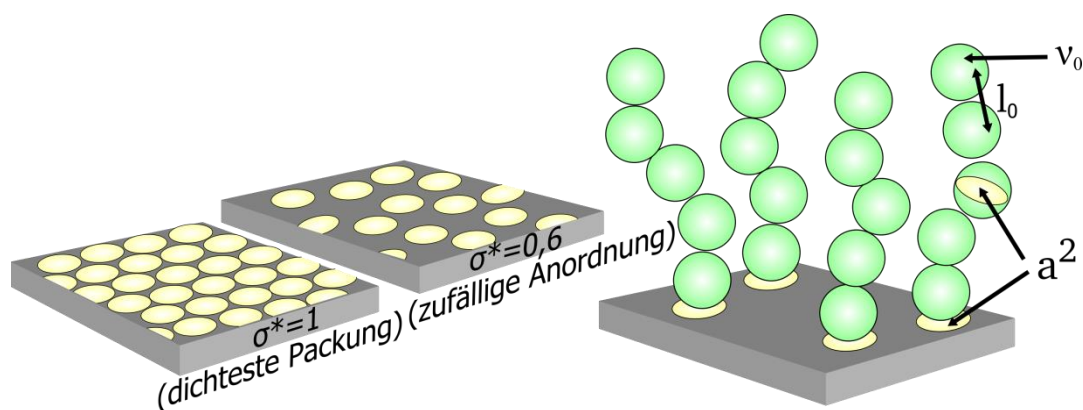


Abbildung 2.8: Auswirkung des ausgeschlossenen Volumens von Monomeren auf die Initiierungseffizienz in SI-ATRP.⁴⁰

Die erreichbare Pfropfdichte stellt eine zentrale Fragestellung innerhalb dieser Arbeit dar, auf dessen experimentelle Bestimmung im späteren Verlauf näher eingegangen wird.

2.4 Skalierung Oberflächen-verankerter Polymere

Wesentliche Aspekte der vorliegenden Arbeit beschäftigen sich mit der Analyse des Skalierungsverhaltens von Polymerbürsten. Im Folgenden wird deshalb ein Einblick in die theoretische Beschreibung von verankerten Polymerketten an planaren sowie an gekrümmten Oberflächen basierend auf theoretischen wie auch experimentellen Arbeiten gegeben.^{8, 18, 105-108}

2.4.1 Skalierung von Polymerbürsten auf ebenen Oberflächen

Im allgemeinen Sprachgebrauch werden als Polymerbürsten Polymerketten bezeichnet, die mit einem Ende an einer Oberfläche verankert sind. Die Ankerpunkte liegen dabei so dicht, dass sich die Polymerketten aufgrund des geringen Abstands zueinander teilweise gestreckt vorliegen. Die Schichtdicke h eines solchen Bürstensystems hängt von der Pflropfdichte σ ($\sigma = d^{-2}$), also der Anzahl an Ketten pro Flächeneinheit, dem Polymerisationsgrad N und den Eigenschaften des umgebenden Lösungsmittels ab. Allgemein können für die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel drei Fälle unterschieden werden:

- schlechtes Lösungsmittel: Die repulsiven Wechselwirkungen zwischen den Polymersegmenten sind schwächer als die zwischen den Segmenten und dem Lösungsmittel;
- θ -Lösungsmittel: Hierbei sind die Polymer/Polymer- und Polymer/Lösungsmittel-Wechselwirkungen "gleich" und das ausgeschlossene Volumen beträgt null, mit dem Radius $R_0 \sim aN^{1/2}$ einer freien idealen Kette;
- gutes Lösungsmittel: In diesem Fall überwiegen die attraktiven Wechselwirkungen zwischen Polymersegmenten und Lösungsmittelmolekülen. Die Polymerkette quillt. Eine freie Kette skaliert in diesem Fall mit dem Flory Radius $R_F \sim aN^{3/5}$.

Wie in Arbeiten von Wu et al. gezeigt wurde, lässt sich das Skalierungsverhalten von verankerten Polymeren im „mushroom“-Regime (Abbildung 2.10 links) hierzu analog mit dem zweifachen Gyrationradius $h \approx 2R_g$ beschreiben.¹⁰⁹

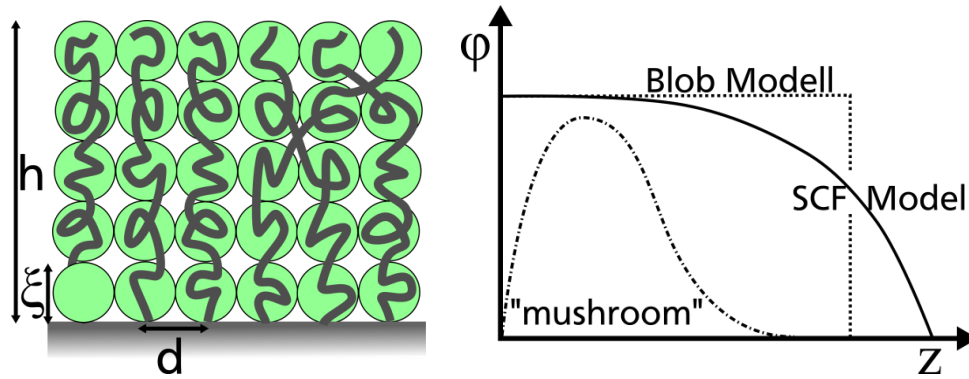


Abbildung 2.9: Schema einer Polymerbürste nach dem Alexander-Modell mit der Höhe h und dem Ankerabstand d auf einem flachen Substrat (links); Segmentdichteprofil der unterschiedlichen Konformations-Regimes (rechts).³⁵

Die Beschreibung von Polymerbürsten ist viel komplexer als die von ungestörten Ketten. Erste theoretische Arbeiten gehen auf Alexander und de Gennes zurück.^{110, 111} Das von ihnen beschriebene Modell folgt der Argumentation von Flory zur Beschreibung der freien Energie F_{Kette} eines Knäuels, die sich aus der Segment-Segment- und der Segment-Lösungsmittel-Wechselwirkung F_{int} sowie der freien elastischen Energie der Kette F_{el} zusammensetzt. Durch den geringen Abstand der Polymerketten innerhalb des „brush“-Regimes stoßen sich die Ketten aufgrund von repulsiven Segment-Segment-Wechselwirkungen ab. Dieser zusätzliche Energiebeitrag wird durch eine Streckung der Ketten kompensiert, die gleichzeitig eine Entropieerniedrigung aufgrund der geringeren Anzahl konformativer Freiheitsgrade und somit eine Verminderung der freien Wechselwirkungsenergie F_{int} der Kette zur Folge hat. Dem Entropieverlust durch die Streckung der Kette wirkt eine Rückstellkraft der einzelnen Kette entgegen, womit sich die freie Energie einer Polymerbürste aus den beiden Beiträgen zu $F_{\text{Kette}} \approx F_{\text{int}} + F_{\text{el}}$ zusammensetzt. Das angenommene Modell (siehe Abbildung 2.9 rechts) gilt unter der Annahme einer planaren Bürste in der Umgebung eines guten Lösungsmittels. Dies vereinfacht die Beschreibung der freien Energie je Kette auf Grundlage zweier Annahmen stark:

- (1) Alle Ketten sind gleich lang und bestehen aus N Segmenten mit dem Durchmesser a . Deren Kettenende liegen alle an der Oberfläche der Bürste;
- (2) Das Dichteprofil der Kettensegmente verläuft stufenförmig. Innerhalb der Polymerschicht der Dicke h ist die Segmentdichte konstant und beträgt $\phi \approx a^3 N \sigma / h$.

Mit Hilfe der ersten Annahme wird ein einfacher Ausdruck für F_{el} erhalten, wohingegen letztere Annahme einen einfachen Ausdruck für F_{int} liefert. Für relativ niedrige Pfropfdichten kann die Polymerbürste in einem guten Lösungsmittel durch eine dichte Packung von sogenannten „Blobs“ (Abbildung 2.9 links) der einheitlichen Größe $\xi \approx a \phi^{-3/4}$ - bestehend aus $g \approx (\xi/a)^{5/3}$ Monomereinheiten je Blob - beschrieben werden. Die gesamte freie Wechselwirkungsenergie entspricht der Anzahl an Blobs pro Kette

und ergibt sich somit zu $F_{\text{int}}/kT \approx N/g$. Für diese sogenannte Gaußsche Kette, bestehend aus Blob-Untereinheiten mit dem Radius $R \approx \zeta(N/g)^{1/2}$, ergibt sich die elastische Energie zu $F_{\text{el}}/kT \approx d^2/R^2$. Werden diese Ergebnisse zusammengefasst und auf die Schichtdicke h der Polymerbürste normiert, so ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der Schichtdicke h und dem Polymerisationsgrad N sowie ein Exponent n der Pfropfdichte σ von $1/3$:

$$h \sim N\sigma^n \quad (2.7)$$

Dieses Ergebnis stimmt mit experimentellen Beobachtungen für niedrige bis mittlere Pfropfdichten ($0,05$ - $0,4 \text{ nm}^{-2}$) überein, bei denen eine paarweise Monomer-Monomer-Wechselwirkung vorherrscht. Dieser Zustand wird als „semi-dilute Polymer brush“ (SDPB) bezeichnet (Abbildung 2.10 mitte). Bei höheren Pfropfdichten im sogenannten „concentrated polymer brush“- (CPB)-Regime - mit steigendem Einfluss von Wechselwirkungen höherer Ordnung - verändert sich das Skalierungsverhaltens in Bezug auf den Exponenten n der Pfropfdichte. Halperin et al. haben in ihren theoretischen Arbeiten zeigen können, dass bei höheren Pfropfdichten $\sigma \rightarrow 1$ der Exponent den Wert $n=1$ annimmt.¹¹² In praktischen Arbeiten zur Untersuchungen des Skalierungsverhaltens von PMMA-Bürsten konnte das abweichende Verhalten zum Alexander und de Gennes-Modell in Abhängigkeit der Pfropfdichte bestätigt werden.^{103, 113} Demnach scheint der Exponent von $n=1/3$ eine gute Beschreibung für den Bereich mittlerer Pfropfdichte von $0,05$ - $0,4 \text{ nm}^{-2}$ zu liefern, während bei höheren Pfropfdichten von $0,4$ - $0,7 \text{ nm}^{-2}$ ein Wert von $n=3/5$ für eine gute Beschreibung des Skalierungsverhalten angenommen werden muss. Erst ab sehr hohen Pfropfdichten $\sigma > 0,7 \text{ nm}^{-2}$, nahe des Limits der maximal erreichbaren Pfropfdichte, ist Halperins Vorhersage für PMMA-Bürsten zutreffend. Mit dem Modell von Alexander und de Gennes kann das Skalierungsverhalten der Schichtdicke h mit dem Polymerisationsgrad N für einen breiten Bereich der Pfropfdichte korrekt beschrieben werden. Allerdings können aufgrund der gemachten Annahmen keinerlei Informationen über die innere Struktur der Polymerbürste hinsichtlich der Lage der Kettenenden sowie der Segmentdichte (Abbildung 2.9 rechts) erhalten werden. Des Weiteren wird der Einfluss der Lösungseigenschaften auf das Skalierungsverhalten nicht berücksichtigt. Erste detaillierte Beschreibungen von Oberflächen-gepfropften Polymerbürsten lieferten die theoretischen Arbeiten von Milner et al.^{114, 115 116} und Zhulina et al.¹¹⁷ auf Grundlage eines SCF-Ansatzes (engl. Self Consistent Field). Sie konnten zeigen, dass entgegen der Annahme von Alexander und de Gennes in einem guten Lösungsmittel das Segmentdichteprofil parabolisch verläuft, während in einem schlechten Lösungsmittel ein Stufenprofil ausgebildet wird (siehe Abbildung 2.9 rechts). Somit verringert sich die Schichtdicke mit der Abnahme der Lösungsmittelqualität und bleibt unabhängig von den Lösungsmit-

teileigenschaften linear proportional zum Polymerisationsgrad. Dem entgegen steigt der Exponent n aus Gleichung (2.7) von einem guten über ein θ -Lösungsmittel zu einem schlechten Lösungsmittel von $n=1/3$ über $n = 1/2$ zu $n= 1$.

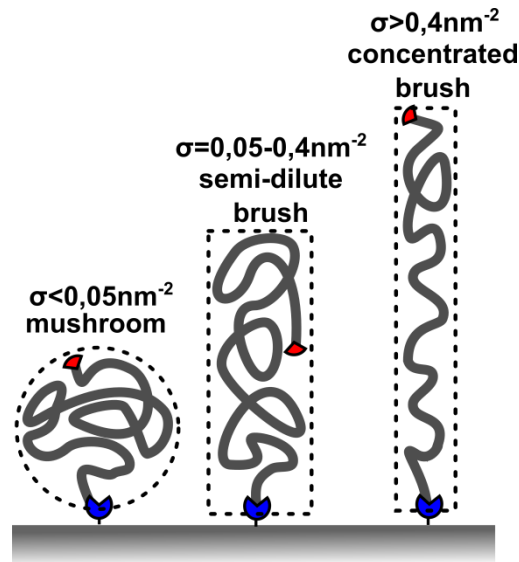


Abbildung 2.10: Schema der unterschiedlichen Regime in Abhängigkeit der Pfropfdichte. ⁴⁰

2.4.2 Skalierung von Polymerbürsten auf gekrümmten Oberflächen

Die ersten Ansätze zur Beschreibung von Polymerbürsten auf konvexen Oberflächen gehen auf Daoud und Cotton zurück, die das Modell von Alexander und de Gennes auf ein Sternpolymer ausweiteten.¹¹⁸ Das Modell beschreibt auf partikulären Substraten gepfropfte Polymerbürsten als symmetrische Sterne mit f Armen (Polymerbürsten), die von einem zentralen Punkt (Partikel) ausgehen. Jeder Arm wird analog dem Modell für Polymerbürsten auf ebenen Oberflächen in N Einheiten, den sogenannten Blobs, der Länge a unterteilt. Die Größe eines Blobs ist in diesem Fall jedoch eine Funktion des Abstandes $\xi=\xi(r)$ zum Zentrum des Sterns, wobei die lokale Segmentdichte ϕ je Blob wiederum vom Abstand zum Zentrum abhängt $\phi=\phi(r)$. Drei verschiedene Bereiche für die Konformation einer Bürste wurden dabei wie folgt definiert:

1. Die Kern-Region: Bei geringem Abstand R zum Zentrum des Sternpolymers ist die Segmentdichte $\phi(r)$ für $R < r_2$ einheitlich. Es gilt der Ausdruck für $r_2 = f^{1/2} a$

2. Die ungequollene Region: In dieser Region beginnen die ausgeschlossenen Volumeneffekte, die Segmentdichte zu beeinflussen. Der Abstand r_1 ist der Übergang zwischen ungequollener und gequollener Region und ist definiert als $r_1 = f^{1/2} a v^{-1}$
3. Die gequollene Region: In der gequollenen Region verhalten sich die Arme wie einzelne Ketten. Somit wird in einem guten Lösungsmittel und für einen großen Abstand R das lokale Verhalten dem einer gequollenen Kette entsprechen.

Unter Berücksichtigung des Parameters für das ausgeschlossene Volumen v ($=1/2-\chi$, wobei χ der Flory Wechselwirkungsparameter ist) ergibt sich die Bürstenhöhe aus diesem Modell zu:

$$h \sim a(f^{1/3} v^{1/3} N)^{3/5} \quad (2.8)$$

Die Schichtdicke einer konvexen Polymerbürste auf einer Kugel des Radius r mit der Anzahl $f = \sigma 4\pi r^2$ Ketten kann in Abhängigkeit der Pfropfdichte und des Polymerisationsgrades folglich mit $h \sim (\sigma^{1/3} N)^{3/5}$ beschrieben werden. Somit skaliert die Schichtdicke mit dem Polymerisationsgrad im Falle einer konvexen Polymerbürste nicht wie im planaren System linear mit der Anzahl an Blobs N^1 , sondern mit $h \sim N^{3/5}$. Dieses Modell berücksichtigt jedoch nicht die Abhängigkeit des Skalierungsverhaltens von der Pfropfdichte und der Krümmung der Oberfläche.

Eine detailliertere Beschreibung erlaubt die Erweiterung des Modells von Ohno et al. für eine Polymerbürste auf einem Nanopartikel mit dem Radius r_p (siehe Abbildung 2.11).¹¹⁹ In dieser Erweiterung wird die Krümmung, die dem Verhältnis von Schichtdicke und Kernradius h/r_p entspricht, berücksichtigt. Diese ist entscheidend für den Übergang der Skalierung vom CPB- zum SDPB-Regime. Im Gegenzug impliziert das Modell, dass im CPB-Regime das Verhältnis aus h/r_p keine Rolle bei der Skalierung spielt, sondern diese nur von der Pfropfdichte beeinflusst wird. Hierzu postulierten Ohno et al. in Analogie zu dem von Daoud und Cotton definierten Übergang r_1 die Existenz eines sogenannten kritischen Radius r_c , ab dem das CPB-Regime in ein SDPB-Regime übergeht. Ein CPB-Regime wird nur bei ausreichend hohen effektiven Pfropfdichten σ_{eff} ausgebildet, das mit zunehmendem radialen Abstand r abnimmt $\sigma_{eff} = \sigma(r_p/r)^2$. Ketten der Höhe $h + r_p \leq r_c$ liegen somit im CPB Regime vor und können mit dem Skalierungsgesetz $h \sim N a \sigma^{*1/2}$ beschrieben werden. Bei höheren Schichtdicken zeigt das Modell einen Übergang vom CPB-Regime in das SDPB-Regime, wobei die Schichtdicke h dann nicht mehr mit $h \sim N^{4/5}$, sondern mit $h \sim N^{3/5}$ vom Polymerisationsgrad abhängt und sich das Skalierungsverhalten in-

nerhalb der Polymerbürsten verändert. Bei Kernradien größer als der des kritischen Radius ($r_p \geq r_c$) zeigen die Polymerbürsten das von Daoud und Cotton beschriebene Verhalten und liegen im SDPB-Regime vor. Nach dem Modell von Daoud und Cotton zeigt die Segmentdichte für $R > r_2$ ein nicht-lineares Verhalten und das gequollene Regime wird erreicht. Da die Segmentdichte bei $R > r_2$ mit zunehmender Entfernung R abnimmt, steigt das freie Volumen im äußeren Bereich der Bürste $R > r_1$, das durch Lösungsmittelmoleküle besetzt werden kann. Als Lösungsmittelmoleküle können auch freie Polymermoleküle aus einer umgebenden Polymerschmelze aufgefasst werden, die mit der Polymerbürste interagieren können.

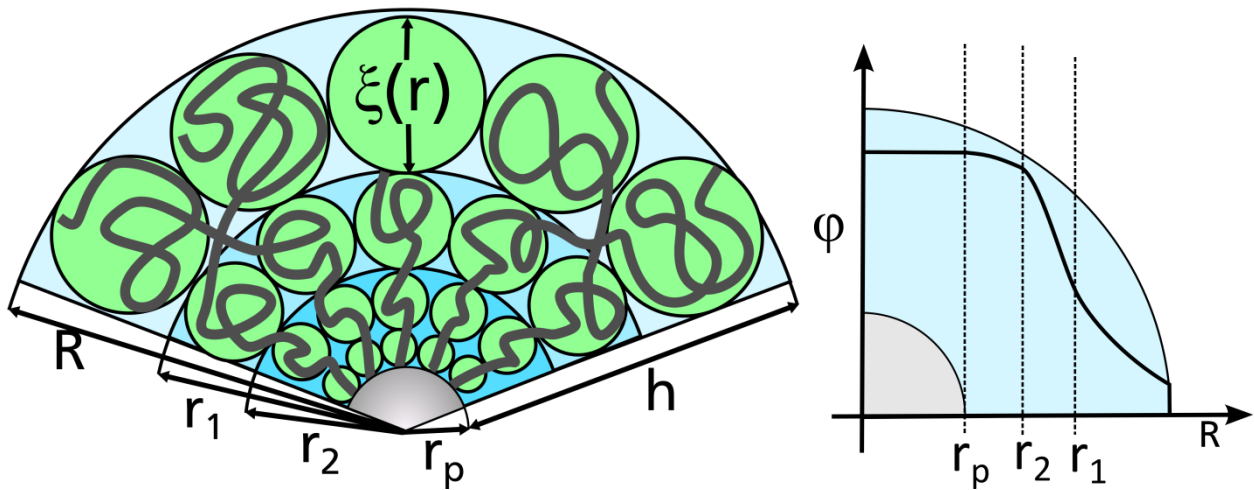


Abbildung 2.11: Schema zur Beschreibung einer Polymerbürste mit der Schichtdicke h an einem konvexen Substrat des Radius r_p (links); Dichteprofil einer sphärischen Polymerbürste (rechts).¹²⁰

Das Skalierungsverhalten von gepfropften Polystyrolketten auf Silika-Partikeln in Abhängigkeit der Pfropfdichte und der Molmasse wurde von Duke et al. eingehend untersucht. Ihre Ergebnisse waren in guter Übereinstimmung mit der Modellbetrachtung des Skalierungsverhaltens der Polymerschicht mit $N^{4/5}$ für das CPB-Regime sowie $N^{3/5}$ für das SDPB-Regime.¹²¹ Hingegen berichteten Savin et al.¹²², dass die hydrodynamische Bürstendicke von PS-gepfropften Silika-Partikeln bis zu einem Partikeldurchmesser von 20 nm linear vom Molekulargewicht der Bürsten abhängt. Die Autoren postulierten, dass der lineare Zusammenhang zwischen der Schichtdicke und dem Molekulargewicht auf eine ausreichend hohen Pfropfdichte zurückgeführt werden kann. Dies wiederum würde bedeuten, dass die gepfropfte Polymerschicht im CPB-Regime vorliegt.

Offensichtlich zeigen konvexe Polymerbürsten im Gegensatz zu planaren Systemen aufgrund ihrer ausgeprägten Krümmung ein wesentlich komplexeres Verhalten. Allerdings können auch partikuläre Systeme bei wesentlich höheren Kernradien im Vergleich zur Schichtdicke $h/r_p \rightarrow 0$ in ein Skalierungsverhalten entsprechend den planaren Polymerbürsten N^1 übergehen. Folgende Tabelle fasst das Skalierungsverhalten der unterschiedlichen Bürstensysteme in Abhängigkeit der Pfropfdichte und des Polymerisationsgrades zusammen.

Tabelle 2.1: Zusammenfassung des Skalierungsverhaltens von Polymerbürsten.

Kurvatur	Verhalten	Skalierung
flach/sphärisch	„mushroom“	$N^{3/5}$
flach	SDPB	$N \sigma^{1/3}$
flach	CPB	$N \sigma^n, 1/2 < n \leq 1$
sphärisch	SDPB	$(\sigma^{1/3} N)^{3/5}$
sphärisch	CPB	$(\sigma^{1/3} N)^n, 3/5 < n \leq 1$

3 Funktionalisierung von Nanolatices mit ATRP-Initiatoren und deren Quantifizierung

Bevor die einzelnen Syntheseschritte zum Modellsystem aus deuterierten PS-Partikeln mit Oberflächen-gepfropften, protonierten PS-Bürsten (Abbildung 1.8) durchlaufen wurden, galt es zunächst, protonierte PS-Partikel zur Validierung der einzelnen Syntheseschritte herzustellen. An diesen sollten zum einen die Synthese der Nanolatices aus den Monomeren via Emulsionspolymerisation und zum anderen die Funktionalisierung mit ATRP-Initiatoren getestet werden (Schritt II. und III. Abbildung 1.8). Darüber hinaus wurden die Oberflächen-gebundenen Initiatorgruppen mit einer effizienten Methode quantifiziert. Diese Informationen trugen entscheidend zum Erfolg der Synthese zum Modellsystem bei.

3.1 Synthese von PS-Nanolatices über die Emulsionspolymerisation

Im Folgenden werden beispielhaft die Synthesen von Latex-Partikel mit unterschiedlicher Größe beschrieben, auf die im weiteren Verlauf der Arbeit an entsprechenden Stellen verwiesen wird.

Vernetzte PS-Latex-Partikel mit einem ungefähren Durchmesser von 50 nm und enger Größenverteilung bestehend aus einer Mischung von Styrol (90 wt %) und Divinylbenzol (10 wt %) wurden über eine Batch-Emulsionspolymerisation mit einem Gesamtfeststoffanteil von 10% hergestellt. Natriumdodecylsulfat (SDS) (0,175 wt %) diente als Tensid und eine Mischung aus Natriumperoxodisulfat (0,25 wt %) und Natriumdithionit (0,05 wt %) als Initiatoren. Nach 4 h Reaktionszeit bei 75 °C wurde die Polymerisation abgeschlossen. Die gebildeten Latex-Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von $d = 57 \pm 10$ nm, was durch TEM-Aufnahmen (Abbildung 3.1 links) bestimmt wurde.

Modell-Latex-Partikel mit einem ungefähren Durchmesser von 100 nm und gleichem Vernetzungsgrad wurden hingegen in einer semikontinuierlichen Emulsionspolymerisation hergestellt. Hierzu wurden in einem ersten Schritt Saat-Partikel mit einem Gesamtmassenanteil von 8% hergestellt. Als Tensid diente ebenfalls Natriumdodecylsulfat (0,16 wt %). Eine Mischung aus Natriumperoxodisulfat (0,2 wt %) und Natriumdithionit (0,16 wt %) bildet den Initiator. Nach einer halben Stunde Reaktionszeit bei 75 °C wurde eine wässrige Emulsion aus SDS, Styrol und DVB mit einem Gesamtmassenanteil von 33% kontinuierlich zugefügt. Der über TEM-Aufnahmen bestimmte mittlere Durchmesser der resultierenden Latex-Partikel betrug 93 ± 12 nm (Abbildung 3.1 rechts).

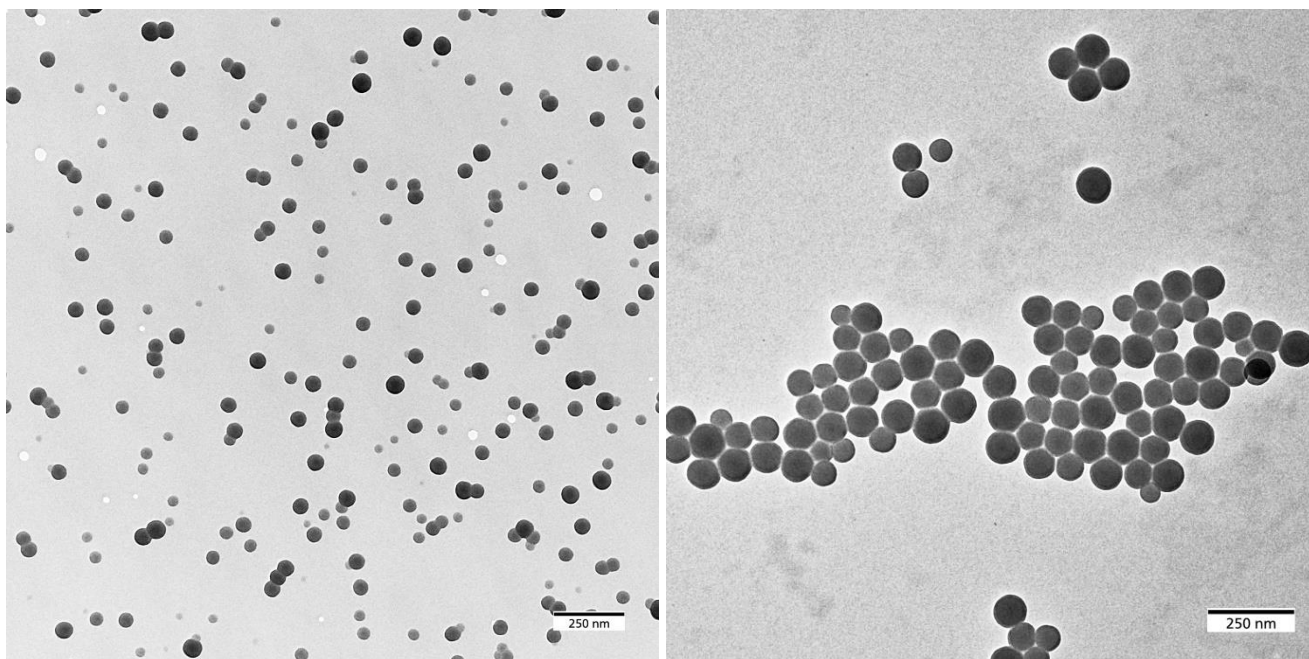


Abbildung 3.1: Links ist eine TEM-Aufnahmen von Partikeln mit einem ungefähren Durchmesser von 50 nm hergestellt über eine Batch-Emulsionspolymerisation zu erkennen. Das rechte Bild zeigt eine TEM-Aufnahme von Partikel mit einem ungefähren Durchmesser von 100 nm, welche durch eine semikontinuierliche Emulsionspolymerisation hergestellt wurden.

3.2 Validierung der quantitativen Konvertierung in einen UV/Vis-aktiven Chromophor anhand ungebundener ATRP-Initiatoren

Eine entscheidende Information für die jeweiligen Oberflächen-initiierten Polymerisationsmethoden ist die Anzahl der für die Polymerisation zugänglichen Initiator-Moleküle. Für Silika-Nanopartikel wurde von Prucker und Rühle^{123, 124} wie auch Böttcher et al.¹²⁵ gezeigt, dass die TGA eine zuverlässige Methode zur Bestimmung der Menge an Oberflächen-gebundenen Initiatoren ist. Andere analytische Methoden zur Abschätzung der Anzahl/Dichte von funktionellen Gruppen auf Silika oder Polymerpartikeln sind die Elementaranalyse,¹²⁶⁻¹²⁸ die ATR-FTIR,⁵⁰ die Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), die Fluoreszenzspektroskopie¹²⁹ oder die Festkörper-NMR¹³⁰. Bei all diesen Methoden wird der gesamte Anteil an funktionellen Gruppen bestimmt. Der große Nachteil dieser etablierten Methoden ist jedoch, dass die Menge an funktionellen Gruppen auf der Partikeloberfläche häufig nicht mit der Menge an frei "zugänglichen" Initiatormolekülen übereinstimmt. Initiatoren können nach der Funktionalisierung auch im inneren Teil der funktionalen Schale der Partikel eingebettet sein und sind daher nicht für Oberflächen-initiierte Polymerisationsmethoden zugänglich. Dies gilt insbesondere für hohe Pfropfdichten.

Im Folgenden wird über eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte, einfache Bestimmungsmethode der Pfropfdichte für chemisch zugängliche ATRP-Initiator-Gruppen auf vernetzten PS-Nanopartikel-

Oberflächen berichtet, die ohne den Einsatz kostenintensiver Laborgeräte ermöglicht wird. Hierzu wurden zunächst PS-Partikel verschiedener Größe mit der Emulsionspolymerisation aus den Monomeren Styrol und Divinylbenzol synthetisiert (Abbildung 5.1 (1)) und diese mit unterschiedlichen Mengen an ATRP-Initiatoren funktionalisiert. Die Oberflächen-gebundenen Initiatormoleküle konnten dann quantitativ in UV/Vis-aktive funktionelle Gruppen konvertiert werden (Abbildung 5.1 (2)). Die Menge an umgesetztem ATRP-Initiator kann mit der UV/Vis-Spektroskopie in einem zu PS-Nanopartikeln isorefraktiven Dispersionsmedium genau bestimmt werden, so dass keine unerwünschten Streueffekte an den Partikeln auftreten. Dieses neuartige Verfahren bewährte sich im Rahmen dieser Arbeit als schnelle und universelle Methode zur Quantifizierung von Oberflächen-gebundenen Initiatoren.

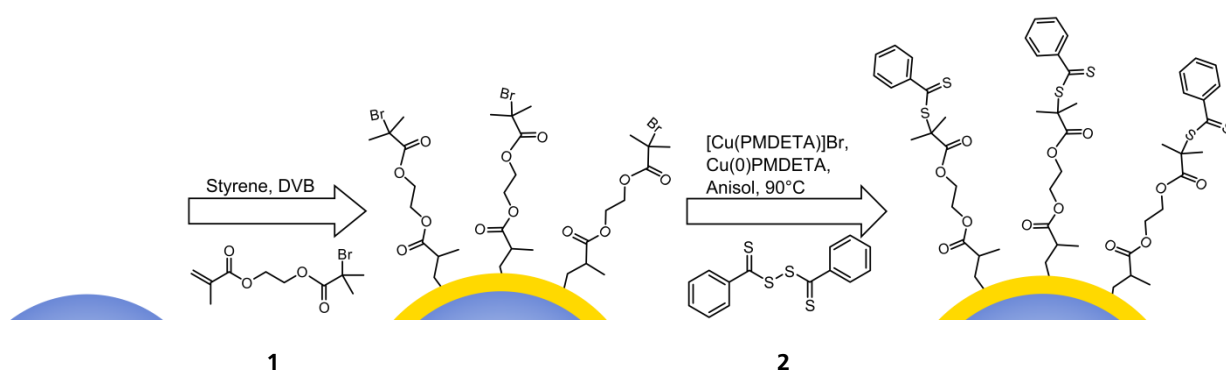


Abbildung 3.2: Schema zur Synthese und Funktionalisierung der Partikel mit ATRP-Initiatoren (1) und deren Konvertierung in ein UV/Vis-aktives Chain-Transfer-Agent (CTA) (2).

Für die häufig verwendeten ATRP-Initiatoren (Alkylhalogenide) ist in der Literatur¹³¹ eine quantitative Umwandlung in die entsprechenden RAFT-Agentien mit Bis(thiobenzoyl)disulfid (BTBD) 2 in Gegenwart des ATRP-Aktivator-Kupferkomplexes durch einen ATRA-Prozess beschrieben. Boyes et al. verwendete diese Methode zur Konvertierung von ATRP-Initiatoren und ATRP-Kettenenden auf einem Silizium-Substrat in die entsprechenden RAFT-Agentien. Sie verwendeten diese Methode für die Synthese von Homo- und Blockcopolymeren.^{46, 96} Matyjaszewski et al. konnten außerdem an freien Initiatoren zeigen, dass dieses Verfahren eine effektive Umwandlung von ATRP-Initiatoren in RAFT-Agentien ermöglicht.¹³¹ Hierbei stellte sich die Frage, ob sich die Konvertierung von ATRP- zu RAFT-Initiatoren nicht nur für die Synthese von Blockcopolymeren durch sequentielle Monomerzugabe eignet, sondern auch ob dies den Zugang zu UV/Vis-aktiven RAFT-Einheiten aus den schwer quantifizierbaren Bromid- oder Chlorid-basierten ATRP-Funktionalitäten ermöglicht. Hierzu wurde dieses Konzept zunächst anhand einer Modellreaktion (Abbildung 3.3) für die Umsetzung von Oberflächen-gebundenen 2-(2-Bromoisobutyryloxy)-ethylmethacrylat 1 (ATRP-Inimeren) mit BTBD 2 in den ent-

sprechenden CTA validiert (Abbildung 3.2). Für die Modellreaktion (Abbildung 3.3) wurde das benötigte BTBD nach der von Sanderson et al. beschriebenen Synthese hergestellt.¹³² Der freie ATRP-Initiator **3** konnte dann in homogener Lösung in Anisol nahezu quantitativ (97% Ausbeute) in das Kettentransfer-Agens **4** umgewandelt werden. Auf Grundlage dieser positiven Ergebnisse schien diese eine adäquate Methode für die Bestimmung der zugänglichen Initiatorgruppen auf der Oberfläche der Partikel zu sein.

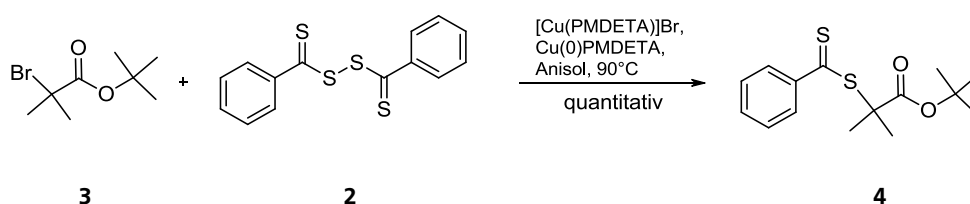


Abbildung 3.3: Schema zur Konvertierung des freien ATRP-Initiators in einen CTA.

3.3 Funktionalisierung der PS-Partikel mit Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren

Nach der Validierung der Methode auf Grundlage der nahezu quantitativen Umsetzung des Initiators **3** in den Chromophor **4** wurden nun die PS-Nanopartikel aus Kapitel 3.1 mit einem durchschnittlichen Durchmesser von 50 nm und 95 nm mit dem ATRP-Inimer **1** funktionalisiert. Das Inimer **1** wurde nach einer Literaturvorschrift durch Veresterung von 2-Bromoisobutyrylbromid mit Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) synthetisiert.¹³³ Dann wurde eine Funktionalisierungsschale aus dem ATRP-Inimer nach einem modifizierten Protokoll des von Morbidelli et al. beschriebenen Verfahrens aufgebracht.¹³ Zur Analyse der Initiatordichte wurden vier verschiedene Sorten von PS-Partikel mit variierenden Pfropfdichten hergestellt. Hierzu wurde nach der PS-Saatlatex-Synthese eine Emulsion aus dem ATRP-Inimer, Divinylbenzol und Styrol zugegeben und die Partikel nach vollendeter Funktionalisierung durch azeotrope Destillation aus Wasser in Anisol überführt. Durch eine Variation des Verhältnisses von Inimer **1** zu Styrol konnte die Pfropfdichte der an Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren variiert werden.

Die Initiatordichte kann aus der Initiator-Konzentration c , dem mittleren Partikeldurchmesser d_{partikel} , der Dichte des Kernpartikel, $\rho(\text{PS})$ und der Avogadro-Konstanten N_A nach Gleichung (3.1) berechnet werden. Die Initiatorkonzentration c ergibt den molaren Anteil des Initiators am Gesamtgewicht des Partikels an.

$$\sigma \left(\frac{N}{A(\text{Partikel})} \right) = \frac{c \cdot N_A \cdot \rho(\text{PS}) \cdot d_{\text{Partikel}}}{6} \quad [\text{nm}^{-2}] \quad (3.1)$$

Die Anzahl an ATRP-Initiatoren N pro Partikelfläche A wurde in drei repräsentativen Proben so gewählt, dass die resultierenden Polymerketten vom „mushroom“-Regime über das „semi-dilute-polymer-brush“-Regime bis hin zum „concentrated-polymer-brush“-Regime vorliegen sollten.^{105, 134} Außerdem wurde für eine vierte Probe eine sehr hohe Initiator-Konzentration in der Partikelschale gewählt, um die obere Grenze der Menge an zugängliche Initiator-Molekülen durch Umsetzung mit BTBD zu identifizieren. Somit wurden theoretische Pfropfdichten in einem Bereich von 0,30 bis 2,51 nm⁻² gewählt (Tabelle 3.1) und diese direkt mit den Werten der spektroskopischen Analyse verglichen. Dies wird im Folgenden beschrieben.

3.4 Konvertierung und Quantifizierung der Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren

Die vier Partikelproben (PS1-PS4) mit unterschiedlicher Menge an immobilisiertem ATRP-Initiator (Tabelle 3.1) wurden analog Abbildung 3.3 mit BTBD in die Oberflächen-gebundenen Chromophore konvertiert und anschließend die Pfropfdichten an chemisch zugänglichen Initiator-Einheiten quantifiziert. Nach der Konvertierung könnten diese neu generierten Funktionalitäten prinzipiell auch für die Oberflächen-initiierte RAFT-Polymerisation von z.B. Styrol oder Methylmethacrylat verwendet werden. Dies war jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit. Die Partikel wurden hierfür mit äquimolaren Mengen an BTBD versetzt, um eine quantitative Umsetzung zu gewährleisten. Hierfür wurde eine Zugänglichkeit von 100% der Oberflächen-gebundenen Initiatoren für eine ATRP-analoge Reaktion angenommen. Nach Aufreinigung durch wiederholtes Zentrifugieren mit einer Ultrazentrifuge und Redispersieren der Partikel zunächst in THF und dann in 2-Ethyl-naphthalin wurden die Konzentrationen an immobilisierten Chromophoren auf der Partikeloberfläche mit der UV/Vis-Spektroskopie bestimmt. Durch die Verwendung von 2-Ethyl-naphthalin als Dispersionsmedium, das isorefraktiv ($n = 1.54$) zu den verwendeten PS-Kernen ist, konnten Partikeldispersionen ohne Trübung erhalten werden, wie Abbildung 3.4 veranschaulicht.



Abbildung 3.4: Aufnahme zweier Dispersionen von Oberflächen-gebundenen Chromophor-Partikeln in THF (links) und Ethylnaphthalin (links), bestrahlt mit einem Laserpointer.

Für die spektroskopische Quantifizierung bewährte sich 2-Ethylnaphthalin als isorefraktives Dispersionsmedium, das die UV/Vis-Absorptions-Messungen in dem heterogenen System frei von störender Partikel-Streuung ermöglicht.¹³⁵ Mit steigender Menge an Oberflächen-gebundenem BTBD erscheint die Dispersion zunehmend stark rosa gefärbt. Für eine quantitative UV/Vis-spektroskopische Auswertung wurde zunächst der Extinktionskoeffizient von CTA in 2-Ethylnaphthalin bestimmt. UV/Vis-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Konzentration werden in Abbildung 3.5 gezeigt. Mit der Extinktion bei 510 nm wurde die CTA-Konzentration kalibriert.

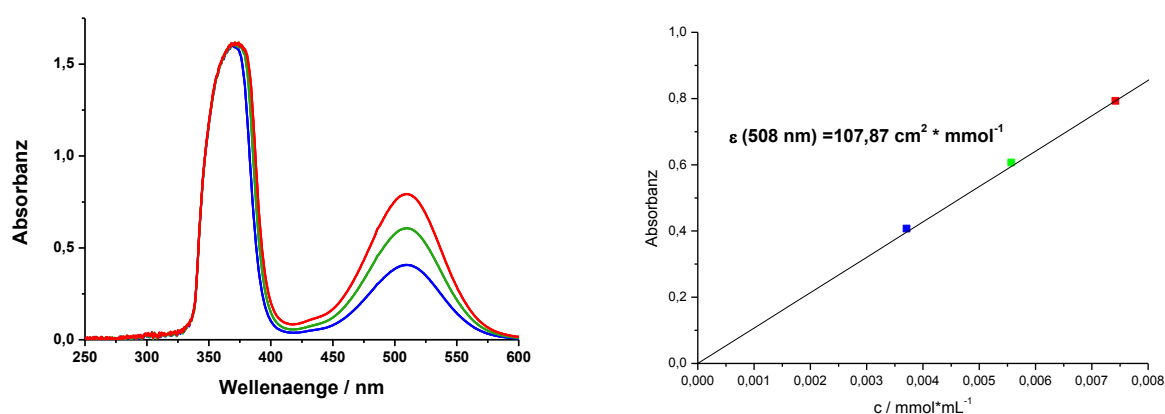


Abbildung 3.5: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des CTA in 2-Ethylnaphthalin

Anschließend wurden PS-Partikeldispersionen in 2-Ethylnaphthalin (BTBD@PS1-PS4) mit einer Partikelgröße von 50 und 95 nm und verschiedenen Mengen an Oberflächen-gebundenem BTBD vermessen. Die UV/Vis-Absorptionsspektren weisen auf keine störende Partikelstreuung durch Heterogenität des Systems hin (Abbildung 3.6). Für die Quantifizierung der umgesetzten Initiator-Funktionalitäten

wurde der zuvor in homogener Lösung von 2-Ethyl-naphthalin bestimmte molare Extinktionskoeffizienten ε des Modells-Chromophors 4 aus Abbildung 3.5 herangezogen. Basierend auf diesem Wert konnte die Konzentration an Oberflächen-gebundenen funktionellen Gruppen in den Partikeldispersionen sehr genau quantifiziert werden. Entsprechende UV/Vis-Spektren sind in Abbildung 3.6 gezeigt.

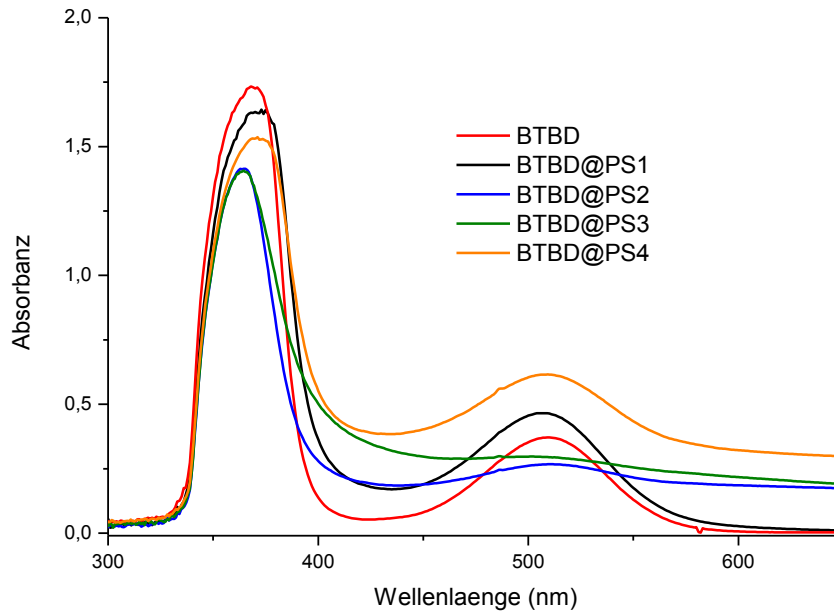


Abbildung 3.6: UV/Vis-Spektren des Chromophors BTBD und unterschiedliche Chromophor-markierte PS Nanopartikel in 2-Ethyl-naphthalin.

Unter der Annahme identischer Werte des molaren Extinktionskoeffizienten des freien wie des Oberflächen-verankerten Chromophors, kann die Chromophor-Konzentration c_{chromo} leicht aus den UV/Vis-Spektren der Partikeldispersionen bestimmt werden. Die Stoffmenge an Chromophor pro Masse an Partikeln kann durch die Absorbanz E der Chromophor-tragenden Partikel in der Dispersion mit einem bekannten Massenanteil c_w nach Gleichung (3.2) bestimmt werden, wobei d_{cuv} die Dicke der Küvette ist:

$$c_{chromo} = \frac{E}{\varepsilon \cdot d_{cuv} \cdot c_w} \text{ [mol g}^{-1}\text{]} \quad (3.2)$$

In Tabelle 3.1 werden die Ergebnisse der UV/Vis-Messungen mit dem Erwartungswert aus den Syntheseansätzen verglichen. Dort werden die berechneten Mengen an ATRP-Inimer aus der Synthese als

"kalkulierte Initiator-dichte" und die Menge des Oberflächen-gebundenen BTBD aus UV/Vis-Messungen als "Chromophorendichte" angegeben.

Tabelle 3.1: Vergleich Initiator-konzentration und Chromophoren-konzentration am Partikel

Ansatz	$d_{particle}$ [nm]	c_{ini} [mmol g ⁻¹]	c_{chromo} [mmol g ⁻¹]	kalkulierte Initiator-dichte [nm ⁻²]	Chromophoren- dichte [nm ⁻²]
PS1	50	0.186	0.220	1.05	1.14
PS2	50	0.393	0.365	2.51	1.93
PS3	95	0.110	0.120	1.18	1.21
PS4	95	0.030	0.030	0.31	0.34

Die Ergebnisse aus Tabelle 3.1 belegen den Erfolg dieser Methode und zeigen eine sehr gute Übereinstimmung der gemessenen Dichte an chemisch zugänglichen ATRP-Initiator-Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel und den berechneten Werten für die Menge des Initiators. Der Vergleich der theoretischen und experimentellen Werte der Pfropfdichten unterstreicht die hohe Zuverlässigkeit dieser Methode. Einzige Ausnahme ist die Probe PS2, die einen großen Unterschied zwischen der berechneten Initiator-dichte und den bestimmten Werten aus der UV/Vis-Spektroskopie aufweist. Diese Probe besitzt den größten Anteil an ATRP-Initiator in der Schale. Bei dieser Probe konnte nicht der gesamte Anteil an Initiator von der UV/Vis-Messung erfasst werden. Die restlichen Initiator-Gruppen waren offenbar im Innern der Partikel verborgen und waren deshalb nicht für die Konvertierung zum Chromophor zugänglich. Der Wert der Pfropfdichte von etwa 1,93 nm⁻² kann somit als eine obere Grenze für die Zugänglichkeit von PS-Partikeln von D = 50 nm mit Monomeren vergleichbaren hydrodynamischen Volumens wie BTBD angesehen werden. Somit sollte die Information über die Initiator-dichten aus der obigen Methode eine weitaus genauere Abschätzung der "wahren" Pfropfdichte an Initiator für diese Partikel ermöglichen, als die Bestimmung der Gesamtmenge an Bromgruppen durch beispielsweise Elementaranalyse oder der eher ungenauen Ergebnisse aus TGA-Messungen.

3.5 Resümee zur Funktionalisierung und Quantifizierung

Es wurde ein neues und bequemes Verfahren zur Quantifizierung der Oberflächen-gebundenen Initiatorgruppen auf organischen Partikeln für das ATRP- und/oder RAFT-Verfahren entwickelt. Als Substrat für die verankerten Initiatoren wurden engverteilte, vernetzte protonierte Polystyrol-Nanopartikel als Modellsysteme verwendet. Diese wurden über konventionelle Emulsionspolymerisationen synthetisiert und mit vier verschiedenen Mengen an Oberflächen-verankerten ATRP-Initiatoren funktionalisiert. Die nahezu UV/Vis-inaktiven ATRP-Initiatormoleküle konnten nahezu quantitativ in UV/Vis-aktive RAFT-Chromophore konvertiert werden. Durch die Verwendung eines isorefraktiven Lösungsmittels konnte erfolgreich die Menge an chemisch zugänglichen Oberflächen-verankerten RAFT-Initiatoren mit UV/Vis-Messungen quantifiziert werden. Diese ermittelten Werte an Oberflächen-verankerten Initiatoren liefern eine direkte Information über die Anzahl an zugänglichen Gruppen für eine Oberflächen-initiierte Polymerisation. Die im Zuge dieser Arbeit entwickelte Methode birgt den großen Vorteil, dass sie schnelle und sehr präzise Ergebnisse liefert. Sie sollte außerdem relativ einfach auf eine Vielzahl anderer Partikel/Initiator-Systeme übertragbar sein. Speziell das Verfahren der Absorptionsmessungen an Partikeln in isorefraktiven Medien kann vielfältig für verschiedenste Problemstellungen der Oberflächenanalytik von Partikeln eingesetzt werden, beispielsweise um die Menge an UV/Vis-aktiven Polymeren auf den Partikeloberflächen genau zu quantifizieren, worauf später im Zuge der gepfropften Ferrocen-Polymere näher eingegangen wird.

4 Polystyrol-Bürsten auf perdeuterierten Polystyrol-Nanolatices via SI-CRP-Methoden für die SANS-Strukturanalyse

In diesem Kapitel wird die Synthese von protonierten PS-Bürsten auf perdeuterierten PS-Nanolatices beschrieben. Dabei werden alle Syntheseschritte aus Abbildung 1.8 durchlaufen. Im Folgenden wird erst die Synthese der perdeuterierten Monomere und dann die Propfung von protonierten PS-Ketten auf den daraus hergestellten perdeuterierten PS-Partikeln mit der SI-CRP erläutert.

4.1 Synthese von deuterierten Monomeren

Die Synthese von vernetzten und vollständig deuterierten Polystyrol-Latex Partikeln via Emulsionspolymerisation erfordert den Zugang zu perdeuteriertem Styrol- d_8 **8** sowie Divinylbenzol- d_{10} **12**. In Analogie zu der von Sajiki et al.¹³⁶ beschriebenen Deuterierung von Alkyl-substituierten Benzolderivaten über einen Übergangsmetall-katalysierten H/D-Austausch, mit D_2O als Deuterium-Quelle, wurden protoniertes Ethylbenzol **5** und *p*-Diethylbenzol **9** als Ausgangsverbindungen für die Synthese der perdeuterierten Monomere ausgewählt (Abbildung 4.1). Diese sollten nach einer Bromierung der deuterierten Alkyl-substituierten Aromaten Ethylbenzol- d_{10} **6** und *p*-Diethylbenzol- d_{14} **10** in benzylicher Position und anschließender Basen-induzierter HBr-Eliminierung in ausreichender Quantität und Reinheit erhalten werden.

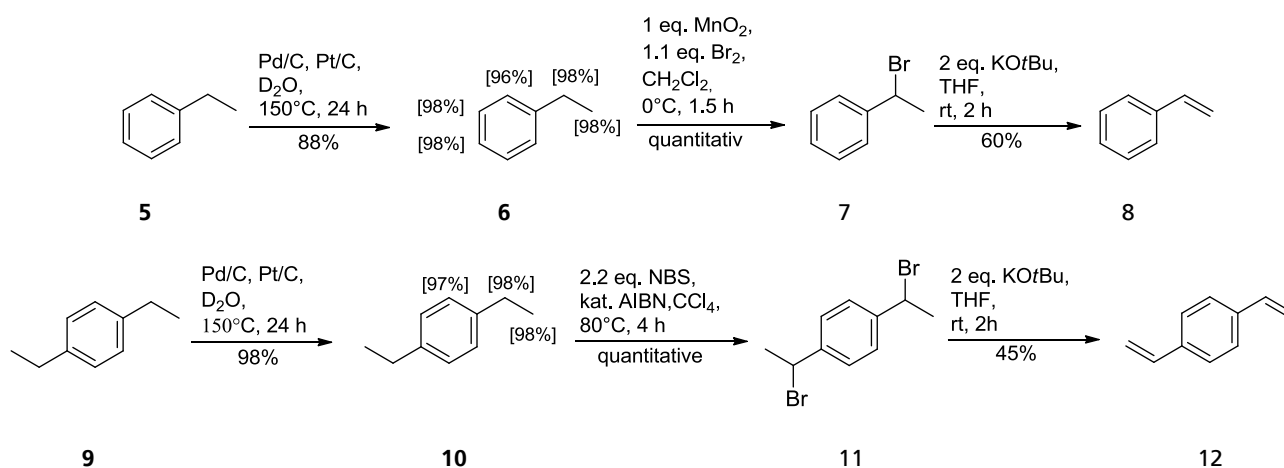


Abbildung 4.1: Synthese von perdeuterierten Monomeren Styrol- d_8 **8** und Divinylbenzol- d_{10} **12**, ausgehend von Ethylbenzol **5** und *p*-Diethylbenzol **9**.

Der von Sajiki et al. verwendete Palladium-Katalysator erschien für die in dieser Arbeit angestrebte vollständige Deuterierung als ungeeignet, da nur recht geringe Deuterierungsgrade von ca. 77% erzielt

werden konnten. Daher wurde stattdessen eine Mischung aus Pd/C (10%) und Pt/C (10%) erfolgreich eingesetzt. Hohe Deuterierungsgrade von ca. 98% konnten erzielt werden, indem die Ausgangsverbindung für 24 Stunden in Gegenwart von D₂O und der zuvor mit Wasserstoff aktivierten Katalysatormischung auf 150 °C temperiert wurde. Nach Recycling des Katalysators und Aufarbeitung wurden die deuterierten Produkte mit einer Ausbeute von 88% für Ethylbenzol-*d*₁₀ **6** und 98% für *p*-Diethylbenzol-*d*₁₄ **10** erhalten. Die erreichten Deuterierungsgrade wurden mittels ¹H-NMR-Spektroskopie quantifiziert. In Abbildung 4.2 ist hierzu repräsentativ das Spektrum von *p*-Diethylbenzol-*d*₁₄ **10** mit Methanol als internem Standard gezeigt. Wie aus Abb. 4.2 ersichtlich, weisen die Signale des NMR-Spektrums der deuterierten Verbindung **10** keine Aufspaltungen durch verbliebene Protonen auf. Stattdessen sind relativ breite Signale bei gleicher chemischer Verschiebung wie bei protonierten Ethylbenzol zu erkennen, deren Feinstrukturen aufgrund der geringeren H,D-Kopplungskonstante¹³⁷ nicht näher aufgelöst werden können.

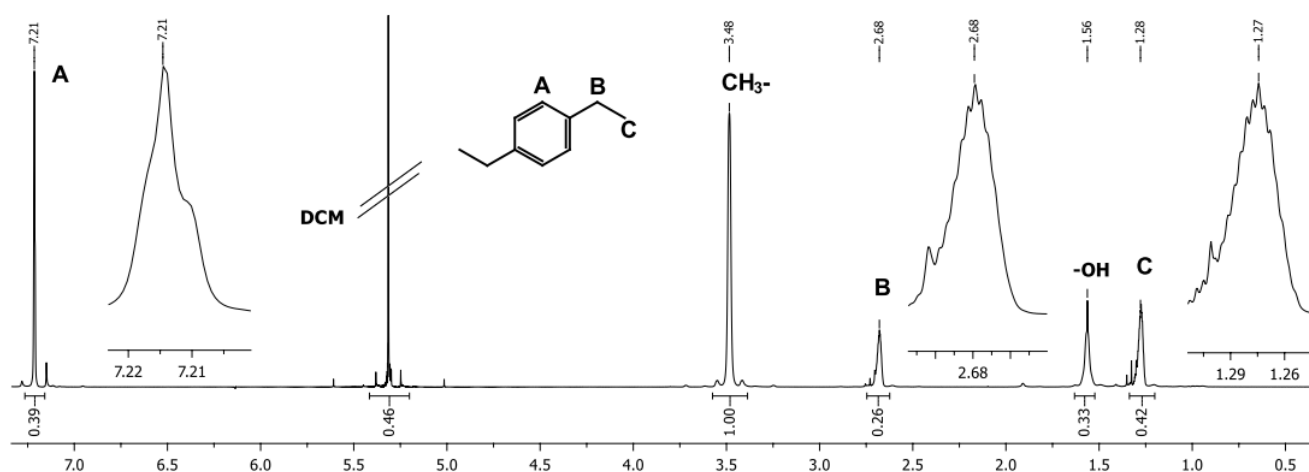


Abbildung 4.2: ¹H-NMR-Spektrum von Diethylbenzol **10** nach H/D-Austausch zur Bestimmung des Deuterierungsgrades.

Der Deuterierungsgrad D für die jeweilige Positionen an der deuterierten Verbindung lässt sich durch den Vergleich des Integrals der entsprechenden Protonen des Substrates I_{Sub} mit dem Integral des internen Standards (Methanol) I_{ref} nach Gleichung (4.1) unter Kenntnis der Stoffmengen n berechnen. Hierzu werden die Integrale mit der Anzahl an jeweiligen Protonen N normiert, wobei für das Substrat die Anzahl an Protonen bei 0% Deuterierung gilt.

$$D[\%] = \left(1 - \frac{I_{Sub}}{N_{Sub}} \cdot \frac{N_{ref}}{I_{ref}} \cdot \frac{n_{ref}}{n_{Sub}} \right) \cdot 100 \quad (4.1)$$

Das perdeuterierte Ethylbenzol **10** konnte anschließend quantitativ entsprechend der Literatur¹³⁸ mit Brom und Braunstein (MnO₂) in Dichlormethan bei Raumtemperatur in der benzyllischen Position monobromiert werden. Die analoge zweifache Bromomierung von Diethylbenzol mit Brom und Braunstein an beiden benzyllischen Positionen blieb jedoch erfolglos. Nach der Synthese wurde ein Produktgemisch erhalten, welches nicht näher analysiert wurde. Stattdessen wurde zunächst eine alternative Syntheseroute zu DVB-*d*₁₀ basierend auf der Wittig-Reaktion von Terephthaldialdehyd-*d*₆ mit Triphenylmethylphosphoniumsalz-*d*₃ verfolgt. Das hierzu benötigte deuterierte Wittigsalz war quantitativ mit Deuterierungsgraden von 99% durch basenkatalysierte Deuterierung in D₂O zugänglich. Allerdings ergibt die Deuterierung von Terephthaldialdehyd nur geringe Deuterierungsgrade > 80% bei geringer Ausbeute. Eine erfolgreiche Synthese von DVB-*d*₁₀ mit einem hohen Deuterierungsgrad von durchschnittlich 97% gelang schließlich durch eine Wohl-Ziegler-Bromierung von Diethylbenzol mit *N*-Bromsuccinimid und AIBN in Tetrachlorethan zum 1,4-Bis(1-bromomethyl)benzol mit quantitativen Ausbeuten (Abbildung 4.2). Die anschließende Dehydrobromierung von **7** zu Styrol-*d*₈ **8** und **11** zu Divinylbenzol-*d*₁₀ **12** erfolgte in trockenem THF mit Kalium-*tert*-butanolat (KO^tBu) als Base in Anwesenheit von Hydrochinonmonomethylether als Inhibitor. Das Monomer konnte nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden unter Rückfluss und anschließender destillativen Aufreinigung mit einer Ausbeute von 45-60% erhalten werden. An dieser Stelle muss erwähnt werden, dass während der Dehydrobromierung neben dem gewünschten Produkt DVB-*d*₁₀ **12** auch ca. 50% von *p*-Ethylstyrol gebildet werden. Allerdings entspricht dies etwa der Zusammensetzung an kommerziellem undeuterierten DVB, welches zuvor für die Synthese der Modell-Partikel verwendet wurde. Das ¹H-NMR-Spektrum des resultierenden Produktgemisches der protonierten Testreaktion ist in Abbildung 4.3 gezeigt. Die Signale des NMR-Spektrums aus Abb. 6.2 konnten eindeutig dem gewünschten Produkt DVB-*d*₁₀ **12** und dem Nebenprodukt *p*-Ethylstyrol zugeordnet werden. Die beiden Verbindungen lagen in einem Verhältnis von ca. 1/1 vor. Das Nebenprodukt konnte nach der Synthese weder destillativ noch säulenchromatographisch abgetrennt werden.

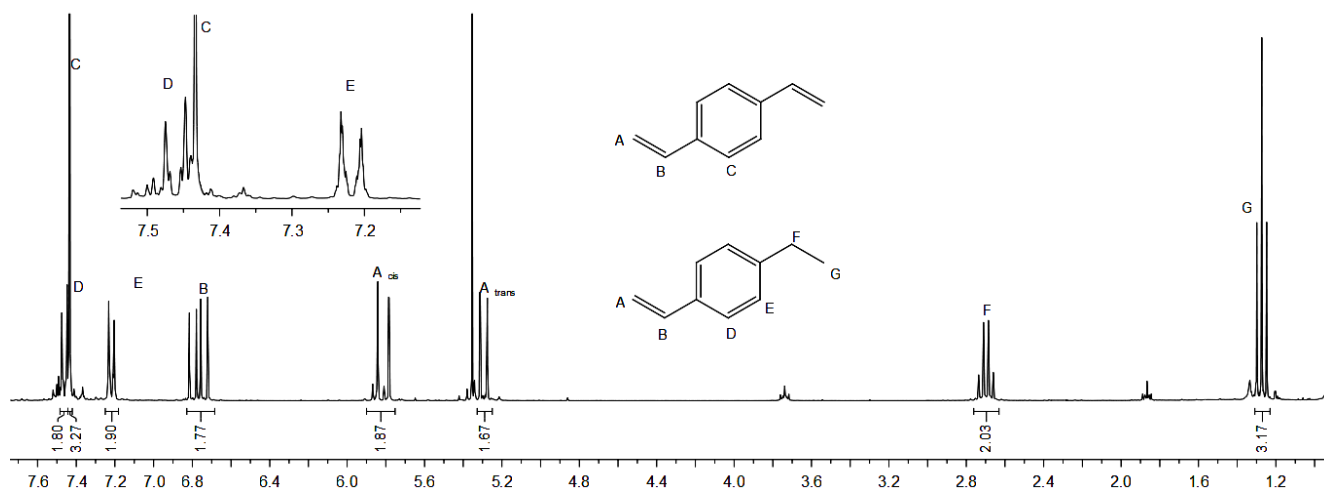


Abbildung 4.3: ^1H -NMR Analyse des Produktgemisch DVB und *p*-Ethylstyrol ausgehend vom undeuterten Substrat zur Machbarkeitsstudie.

4.2 Pfropfung von Styrol via SI-ATRP

Die Analyse der Kettenkonformation von gepfropftem Polystyrol in Abhängigkeit der Kettenlänge auf perdeuterten PS-Nanopartikeln sollte durch die ATRP als Synthesemethode ermöglicht werden. Hierfür mussten zunächst deutierte PS-Partikel hergestellt und diese dann mit dem in Kapitel 3 beschriebenen Verfahren mit Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren funktionalisiert werden (Abbildung 4.4). Diese sollten dann mit der literaturbekannten SI-ATRP mit protonierten PS-Bürsten versehen werden. Für die SAXS- und SANS-Untersuchungen sind Partikel mit einem möglichst geringen Durchmesser und enger Größenverteilung notwendig, die über die in Kapitel 3 beschriebene Batch-Emulsionspolymerisation leicht zugänglich sind. Bevor auf die Synthese der zuvor beschriebenen Partikel eingegangen wird, ist im folgenden Kapitel zunächst die Ermittlung der benötigten Reaktionsbedingungen anhand von Voruntersuchungen beschrieben. Für die Voruntersuchungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen der SI-ATRP wurden zunächst protonierte PS-Kern-Partikel mit einem Durchmesser von ca. 50 nm über das Standardverfahren der Batch-Emulsionspolymerisation hergestellt. Durch die Verwendung der SI-ATRP sollte es dann möglich sein, gepfropfte PS-Ketten mit einer Molmasse bis zu $50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei gleichzeitig enger Molmassenverteilung $\text{PDI} < 1,3$ zu generieren. Um dies zu erreichen, wurde das literaturbekannte Polymerisationsverfahren optimiert. Hierbei wurden in einer Reihe von Modellreaktionen an den protonierten Polystyrol-Latices die Reaktionstemperatur (90–120 °C), die Reaktionszeit (1,5 bis 16 h), das Verhältnis des verwendeten CuCl und CuCl_2 (10:0-7:3) und die Art des Liganden (PMDETA und Me_6TREN) systematisch variiert. Die Auswirkungen auf die SI-ATRP, festgestellt auf Grundlage kinetischer Untersuchungen, werden im Folgenden näher erläutert.

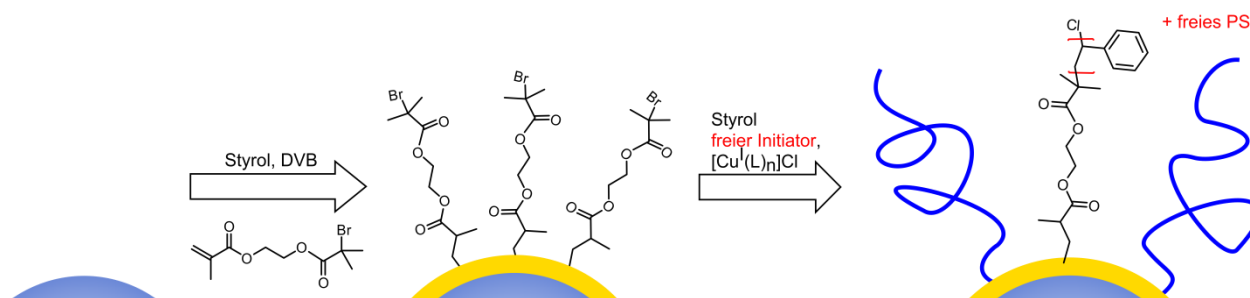


Abbildung 4.4: Schema zur Polymerisation von Styrol via SI-ATRP ausgehend von ATRP-Inimer funktionalisierten Partikeln.

4.2.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen

In einem ersten Versuch zur Analyse des Polymerisationsverhaltens wurden die mit ATRP-Initiatoren funktionalisierten PS-Partikeldispersion in Anisol (s. Kapitel 3) mit Styrol sowie Cu(I)- und Cu(II)-PMDETA-Komplexen im Verhältnis 9:1 versetzt. Dabei wurde der Cu(I)-Komplex zuletzt in die temperierte Reaktionsmischung zur Initiierung hinzugefügt. Für kinetische Untersuchungen wurden aus dem Reaktionsgemisch in regelmäßigen Abständen Proben entnommen. Diese Proben wurden durch wiederholtes Fällern in Methanol und Redispersieren des Niederschlags in THF aufgearbeitet. Dies wurde wiederholt, bis der feste Niederschlag fast farblos blieb, d.h. die Kupferspezies weitgehend entfernt waren. Für die anschließende Charakterisierung der gepfropften Polystyrol-Ketten mit der Gelpermeationschromatographie (GPC) war es notwendig, diese von ihrem PS-Kernpartikel abzulösen. Daher wurden die Dispersionen in einem Gemisch aus Toluol und Methanol mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure unter Rückfluss erhitzt. So wurden die verankerten Ketten durch eine Umesterung vom Partikel gelöst. Die erhaltenen Dispersionen wurden aufkonzentriert und das enthaltene Polymer durch Zugabe von Methanol ausgefällt. Schließlich wurden die freigesetzten, ursprünglich gepfropften Polystyrolketten durch Filtration mit Spritzenfiltern der Porengröße 20 nm von den Partikeln abgetrennt und mit der GPC unter der Verwendung einer PS-Kalibration analysiert. Abbildung 4.5 zeigt die Konzentrations- und Umsatz-Zeit-Kurven sowie auch die Molmassenverteilung der letzten entnommenen Probe. Der Umsatz wurde anhand von Aliquoten mittels ^1H -NMR-Messungen ermittelt. Wie erwartet ist ein linearer Zusammenhang zwischen Monomerumsatz bzw. der semi-logarithmischen Auftragung der Konzentration gegen die Reaktionszeit zu erkennen. Dieser Zusammenhang sowie die recht enge Molmassenverteilung ($\text{PDI} = 1.25$) der gepfropften Ketten weisen auf ein kontrolliertes Wachsen der Ketten hin. Somit sollte auch die Synthese von engverteilten gepfropften Polystyrolketten auf per-deutierten Latices mit dieser Strategie gelingen.

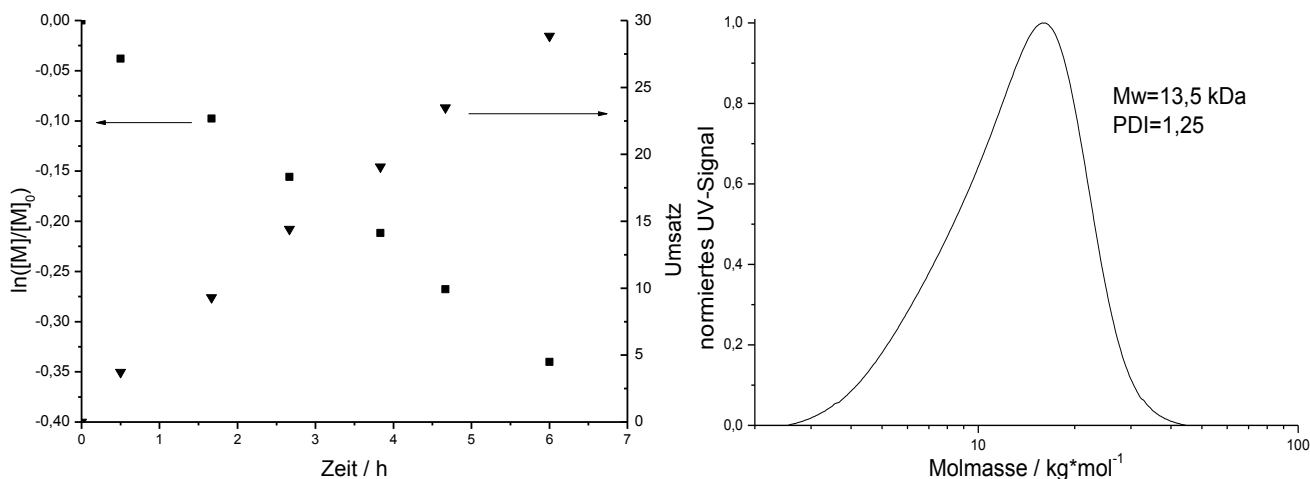


Abbildung 4.5: Links Kinetik Umsatz Analyse des Ansatz SI-ATRP1A (Verhältnis der Cu(I)- und Cu(II)-PMDETA-Komplexe von 9:1 bei 90°C); rechts GPC der letzten Probe aus der Serie.

Ein nachträgliches Abspalten der gefropften PS-Ketten ermöglichte wieder die kinetische Analyse der SI-ATRP: Die Polymere konnten nach Aufarbeitung hinsichtlich ihrer Molmasse und Molmassenverteilung mit Hilfe der GPC untersucht werden. Diese Methode ist aufgrund des zusätzlichen Abspaltungs- und Aufreinigungsschrittes jedoch relativ zeitaufwändig und eignet sich deshalb nicht für die systematische Untersuchung und Optimierung der Reaktionsbedingungen in Reihenversuchen. Stattdessen wurde daher ein neues Verfahren entwickelt, bei dem parallel zu den gefropften Polystyrolketten zusätzlich in der Lösung freie Ketten generiert werden und dies, wie sich herausstellen wird, bei gleicher Wachstumsgeschwindigkeit und somit in etwa identischer Molmasse. Das freie Polymer kann anschließend als Referenzpolymer für die GPC-Analyse herangezogen werden. Eine nachträgliche Abspaltung der gefropften Polymerketten wird somit überflüssig. Speziell für die Analyse von Polymerbürsten auf deuterierten Partikeln ist dies ein besonderer Vorteil, da für die Analyse der gefropften Ketten weitaus weniger an deuteriertem Probenmaterial verbraucht wird. Um diese attraktive Methode zu validieren, sollten zunächst neben gefropften auch freie Polymerketten in Lösung generiert und sowohl die gefropften als auch die freien Ketten vergleichend charakterisiert werden. Hierfür wurden die jeweiligen Dispersionen aus funktionalisierten Latexpartikeln (Kap. 3) mit verschiedenen Initiatordichten zusätzlich mit freiem ATRP-Initiator (2-Brom-iso-buttersäure-*tert*-butylester) versetzt und die Polymerisation durch Zugabe der Kupfer-(I)-Komplex-Lösung gestartet. Detaillierte Angaben zu den Reaktionsbedingungen sind in der Abbildungslegende (Abbildung 4.6) gegeben. Nach Rühren und Erhitzen der Mischungen für die jeweiligen Reaktionszeiten wurden Proben genommen. Die Polymere wurden isoliert und die Kupfer-Reste wie oben beschrieben entfernt. Die freien Ketten konnten dann direkt mit der GPC analysiert werden, indem die Partikel mit einem Spritzenfilter einer Porengröße von etwa 20 nm abgetrennt wurden. Für die Analyse der gefropften Ketten wurden das Gemisch aus freien Po-

lystyrolketten und Kern-Schale-Latex-Partikeln durch selektive inverse Fällung getrennt, indem zu der THF-Dispersion Methanol hinzugegeben wurde. Darauffolgend wurden die Partikeln durch wiederholte Zentrifugation bei 15000 rpm für 45 min und Redispergieren in THF weiter aufgereinigt, bis in überstehende Lösung kein freies Polymer via GPC-Messung festgestellt werden konnte. Die gepfropften Ketten wurden schließlich wie oben beschrieben durch Umesterung von den Partikeln gelöst und analysiert. Die Charakterisierung via GPC erlaubt den direkten Vergleich der Molmassen und Polydispersitäten der frei in Lösung generierten und Oberflächen-initiierten Polystyrolketten. Abbildung 4.6 zeigt einige repräsentative Ergebnisse der GPC-Analyse.

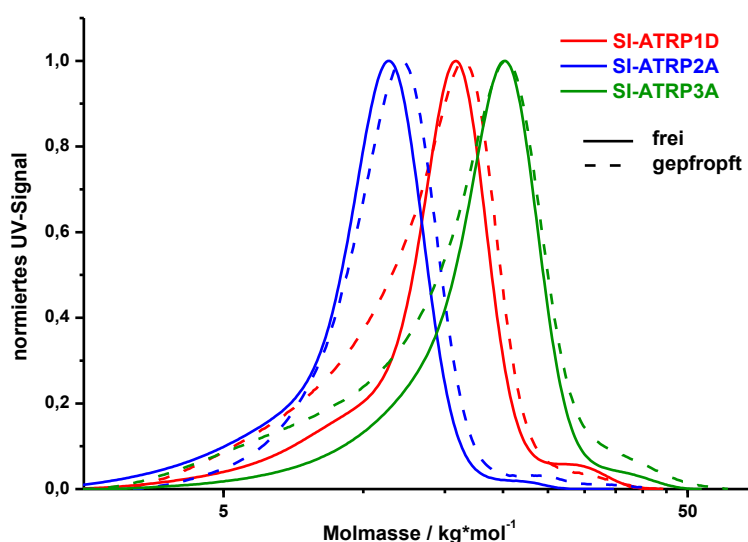


Abbildung 4.6: Korrelation zwischen Molmassen von gepfropften Ketten und frei in Lösung generierten Ketten, die durch SI-ATRP ausgehend von PS-Nanopartikeln mit unterschiedlichen Pfropfdichten und unterschiedlichen Reaktionsbedingungen entstanden sind. Blauer Ansatz SI-ATRP1B Cu(I)- Me₆TREN, 90 °C, gepfropfter/freier Initiator 2,6/1, w=5%, 13,5 h; roter Ansatz SI-ATRP2A Cu(I)- Me₆TREN, 90 °C, gepfropfter/freier Initiator 2,6/1, w=5%, 13,5 h; grüner Ansatz SI-ATRP3A Cu(I)- Me₆TREN, 120 °C, gepfropfter/freier Initiator 3,1/1, w=5%, 1,5 h.

Aus den GPC-Kurven in Abbildung 4.6 wird deutlich, dass Molmassen und PDIs der Ketten sowohl aus der homogenen ATRP als auch aus der heterogenen SI-ATRP eine sehr gute Übereinstimmung zeigen. Beide Methoden führten zu ähnlichen Molmassen bei sehr geringen PDIs (Tabelle 4.1). Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit entsprechenden Studien aus der Literatur.¹⁰⁴ Das Ergebnis ist weiterhin unabhängig von der gewählten Pfropfdichte. Die Pfropfdichten wurden bei den Proben in einem relativ hohen Bereich $\sigma > 0,8 \text{ nm}^{-1}$ gewählt, so dass die erhalten Polymerbürsten sich in einem CPB-Regim befinden sollten. Wie in Kap. 2 bereits erläutert, gilt dies als kritische Größe für ein kontrollier-

tes Wachstum auf Partikeloberflächen, da die SI-ATRP aufgrund der hohen räumlichen Nähe der wachsenden Ketten bei steigender Propfdichte durch intrapartikulären Abbrüchen gestört wird.

Tabelle 4.1: Vergleich der Molmassen und PDIs von simultan generierten gefropften und freien Polystyrolketten via SI-ATRP.

Ansatz	Pfropfdichte [nm ⁻²]	Mn / kg*mol ⁻¹		PDI	
		frei	gefropft	frei	gefropft
SI-ATRP1B	2,16	12,8	11,9	1,15	1,17
SI-ATRP2A	1,65	9,2	10,6	1,13	1,1
SI-ATRP3A	0,83	16,3	13,9	1,14	1,26

Die Kombination aus SI-ATRP und freier ATRP ermöglicht eine schnelle indirekte Analyse der gefropften PS-Ketten. Auf Grundlage der guten Übereinstimmung zwischen freien und gefropften Polymerketten gilt diese Methode für dieses System nun als validiert. Diese wurde daher nachfolgend für die systematische Untersuchung und Optimierung der Polymerisationsbedingungen herangezogen. Hier wurden die Reaktionsbedingungen der SI-ATRP variiert und die Auswirkungen auf die Molmasse und den PDI untersucht. Konkret wurden die Katalysatoren, das Verhältnis von freiem zu gefropftem Initiator sowie die Reaktionszeiten und Temperaturen variiert. In Tabelle 4.2 werden die Versuche zusammengefasst. Bei allen wurden PS-Ketten gebildet.

Tabelle 4.2: Studien zur Ermittlung der optimalen Polymerisationsbedingungen für Styrol via SI-ATRP.

Ansatz	w(Partikel) %	n(Styrol) mmolL	Komplex	n(Initiator) mmol gepfropft/frei	T / °C	t / h	U/ %	Mw/ kDa	PDI
SI-ATRP1E	4,9	87	7Cu(PMDETA)Cl 3Cu(PMDETA)Cl ₂	0,423 / 0	90	15,5	26	13,2	1,16
SI-ATRP1F	3,3	87	Cu(Me ₆ TREN)Cl	0,423 / 0,161	90	13,5	n.b.	14,8	1,13
SI-ATRP1G	3,3	87	Cu(Me ₆ TREN)Cl	0,423 / 0,161	120	7	63	37,3	1,42
SI-ATRP2B	4,9	87	7Cu(PMDETA)Cl 3Cu(PMDETA)Cl ₂	0,282 / 0	90	15,5	17	13,2	1,25
SI-ATRP2C	4,9	87	Cu(PMDETA)Cl	0,282 / 0,1350	90	3,5	13	9,6	1,3
SI-ATRP2D	5,8	52	Cu(PMDETA)Cl	0,282 / 0,1350	90	3,5	40	12,5	1,22
SI-ATRP2F	4,9	87	Cu(Me ₆ TREN)Cl	0,282 / 0,107	90	4,5	22	9,8	1,12
SI-ATRP3B	3,4	87	Cu(Me ₆ TREN)Cl	0,14 / 0,045	120	1,5	n.b.	27,6	1,26

Die Ergebnisse aus Tabelle 4.2 sind hoch informativ: Ein wichtiges Ergebnis dieser Studien war, dass gepfropfte Polystyrolketten mit geringen Molmassen $M_w \leq 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei enger Verteilung $\text{PDI} < 1.2$, unter der Verwendung von Me₆TREN als Ligand und einer Polymerisationstemperatur von 90°C auch ohne zusätzliche Kupfer-(II)-Spezies erhalten werden können. Die Generierung von hochmolekularen gepfropften Polystyrolketten mit $M_w > 15 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ gelang bei 90 °C jedoch auch bei verdreifachter Reaktionszeit nicht. Erst nach Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 120 °C konnten PS-Ketten mit Molmassen $M_w > 20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ erhalten werden. Die Polymerisation zu höheren Molmassen führt jedoch in allen untersuchten Fällen zu einem Verlust der Reaktionskontrolle, was sich in den erhöhten PDIs (1,35-1,50) widerspiegelt. Als bester Katalysator für die Synthese von gepfropften Polystyrolketten erwies sich Cu(Me₆TREN)Cl, das Molmassen bis zu $20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ bei PDIs unter 1,2 ergab. Repräsentativ für das Katalysatorsystem Cu(Me₆TREN)Cl sind im Folgenden zwei Reaktionskinetiken bei 90 und 120 °C gezeigt (Abbildung 4.7). Die Untersuchungen belegen eindeutig, dass ein höherer Umsatz und damit eine höhere Molmasse erst durch eine Erhöhung der Reaktionstemperatur erreicht werden konnte, dies allerdings auf Kosten des PDI.

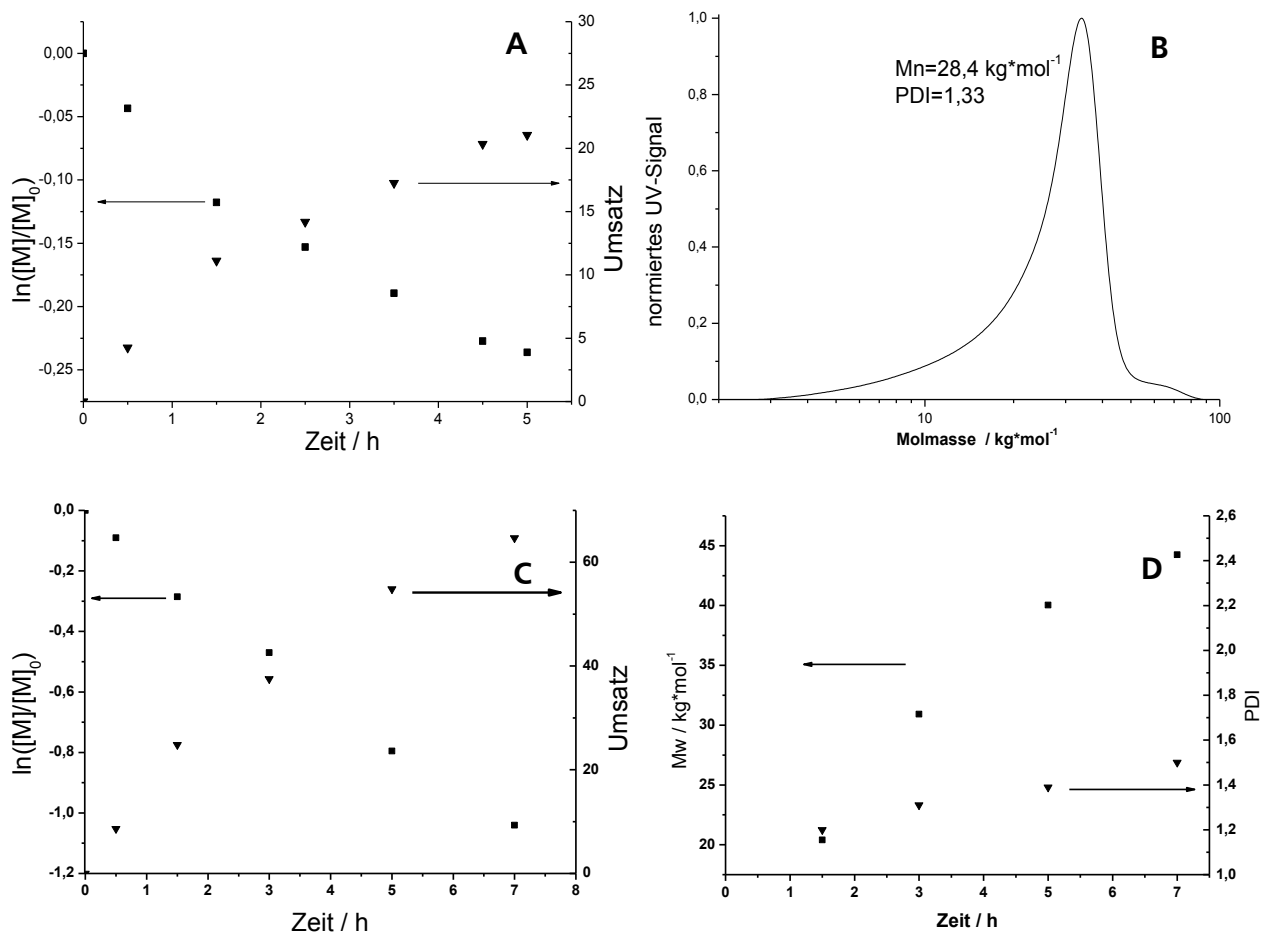


Abbildung 4.7: Graph A zeigt die Kinetik Umsatz Analyse des Ansatz SI-ATRP1C mit Kupfer(II)-Zusatz im Verhältnis Cu(I)/Cu(II) 9:1 und Me_6TREN als Ligand bei 90°C mit einem Verhältnis gepfropfter Initiator zu freier Initiator von 40/1, $w=10\%$; Graph B zeigt die Molmassenverteilung des resultierenden Polymers; Graph C zeigt die Kinetik Umsatz Analyse des Ansatz SI-ATRP1D mit Cu(I)- Me_6TREN als Katalysator-Komplex bei 120°C mit einem Verhältnis gepfropfter Initiator zu freier Initiator 2,6/1, $w=5\%$; Graph D zeigt die entsprechenden rechts Molmassen und Polydispersitäten der jeweiligen Proben des Ansatz SI-ATRP1D.

4.2.2 Synthese von protonierten linearen Polystyrolketten via SI-ATRP auf perdeuterierte Latices

Nach der Identifizierung der optimalen Reaktionsbedingungen zur Pfropfung von Polystyrolketten auf vernetzten Polystyrol-Latexpartikeln via SI-ATRP galt es als nächstes, deuterierte Saat-Latices für SANS-Messungen herzustellen und mit protonierten Polystyrolketten unterschiedlicher Kettenlänge und variierender Pfropfdichte zu dekorieren. Hierzu wurden die optimierten Polymerisationsbedingungen für die SI-ATRP aus Kapitel 4.2.1 genutzt. Die Kernpartikel wurden analog der Batch-Emulsionspolymerisation für protonierte PS-Partikel (Kap. 3.1) aus deuteriertem Styrol- d_8 (90 Gew.%) und deuteriertem Divinylbenzol- d_{10} (10 Gew.%) synthetisiert und diese dann mit dem in Kap. 3.3 beschriebenen Verfahren mit Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren funktionalisiert (die Partikelgröße ergab sich nach TEM-Untersuchungen zu 45,8 nm Kern-Partikel; 46,6 nm hohe Pfropfdichten; 47,4 nm mittlere und 46,9 nm niedrigen Pfropfdichten). Die kalkulierte Initiator-Pfropfdichte wurde in einem Bereich von 0.33 bis 0.98 nm⁻² gewählt. Danach wurden protonierte Polystyrolketten auf diese Partikel mit den optimierten ATRP-Bedingungen aus Kap. 4.2.1 via SI-ATRP gepfropft. In Tab. 6.3 werden die Ergebnisse der SI-ATRP an drei Partikelsorten verschiedener Initiatordichte verglichen und die für SANS-Messungen hergestellten Proben aufgelistet. In völliger Analogie zu den Untersuchungen an protonierten Polystyrol Latexteilchen hatten die gepfropften Ketten Molmassen im Bereich von 7 bis 60 kg·mol⁻¹ und die Polydispersitäten lagen bei PDI = 1,19 für die kürzeren Ketten bis hin zu 1,46 für hohe Molmassen.

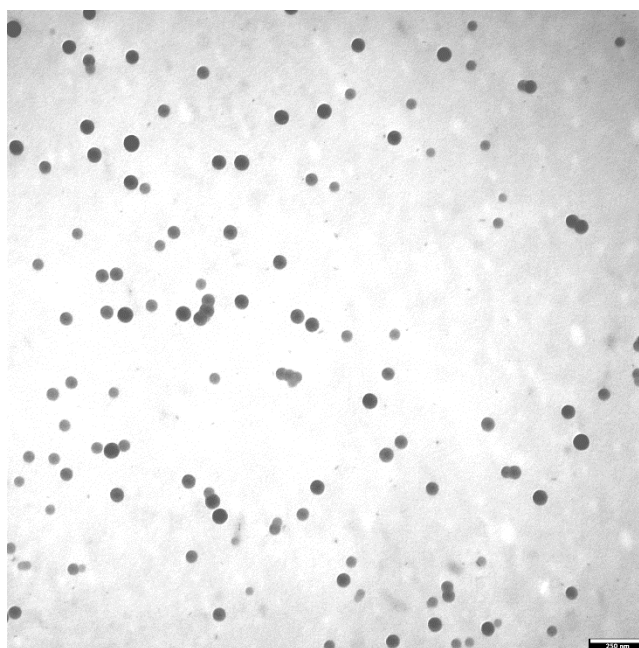


Abbildung 4.8: TEM-Aufnahmen der deuterierten Kern-Partikel.

Tabelle 4.3: Zusammenfassung der für die SANS-Messungen hergestellten Proben mit unterschiedlicher Kettenlänge und Pfropfdichte.

Ansatz	kalkulierte Initiatordichte [nm ⁻²]	M _w (frei)/ kg*mol ⁻¹	PDI (frei)
SI-ATRP4A	0,98	28,5	1,17
SI-ATRP4B		7,8	1,24
SI-ATRP5A	0,66	6,7	1,19
SI-ATRP5B		12,1	1,28
SI-ATRP5C		46	1,23
SI-ATRP6A	0,33	62,2	1,46
SI-ATRP6B		7,33	1,24

Diese Partikel wurden als Dispersion in deuteriertem Lösungsmittel mittels Neutronenstreuung vermessen. Diese Auswertungen wurden innerhalb einer Doktorarbeit aus der Physik vorgenommen und sind Gegenstand weiterer wissenschaftlicher Arbeiten. Die hieraus hervorgegangenen Ergebnisse werden in Kapitel 4.4 zusammenfassend beschrieben.¹³⁹

4.3 Oberflächen-initiierte NMRP an Latexpartikeln

Mit der SI-ATRP gelang es, deuterierte PS-Partikel mit PS-Ketten bis hin zu hohen Molmassen $M_w > 60$ kg/mol zu pfropfen. Allerdings waren hochmolekulare PS-Ketten nur mit relativ breiter Molmassenverteilung zugänglich. Als weitere Methode für das Wachstum von linearem PS ausgehend von der Partikeloberfläche wurde deshalb die SI-NMRP herangezogen. Obwohl die NMRP, wie in Kap. 2.2.2 bereits erläutert, nicht so vielseitig wie die ATRP oder der RAFT-Prozess in Bezug auf die einzusetzenden Monomeren ist, gilt sie als ein bequemes Verfahren und eignet sich gut für die kontrollierte Polymerisation von Styrol-Monomeren. Die Pfropfung von Polystyrol via NMRP besitzt gegenüber der ATRP mehrere Vorteile. Zum einen müssen bei der NMRP keine zusätzlichen störenden Verunreinigungen wie z.B. zusätzliche Katalysatoren oder Liganden zugesetzt werden, die die Ergebnisse der Streuexperimente (DLS, SAXS, SANS) verfälschen könnten. Wie nachfolgend noch gezeigt wird, ermöglicht die SI-NMRP im Gegensatz zur SI-ATRP bereits nach geringfügiger Optimierung die Synthese von hochmolekularem und vor allem engverteiltem Polystyrol. Die SI-NMRP von Styrol wurde im Rahmen dieser Arbeit außerdem ohne den Zusatz weiterer Reagenzien, ausschließlich unter der Verwendung eines Alkoxyamin-TEMPO-Derivats als NMRP-Initiator durchgeführt. Auf die Verwendung anderer Alkoxyamine mit niedriger Thermolyse-Temperatur wurde bewusst verzichtet, da diese bei der Funktionalisierung der Kern-Partikel in einem Emulsionsprozess zur Sekundärnukleation führen können. Folglich wäre nicht der gesamte eingesetzte NMRP-Initiator auf der Oberfläche der Kern-Partikel verankert. Die Funktional-

lisierung der immobilisierten NMRP-Initiatoren sollte in Analogie zur SI-ATRP (Kap. 3.3) mit einem NMRP-Inimer **13** erfolgen (Abbildung 4.9). Hierfür wurde zunächst das NMRP-Inimer **13** aus Abbildung 4.9 in Anlehnung an die Literatur synthetisiert.¹⁴⁰ Das Methacrylat-funktionalisierte Inimer **13** sollte ebenfalls das Ablösen der gepfropften Ketten durch eine Umesterung für die anschließende GPC-Analyse ermöglichen. Wie bereits in Kap. 2.2.2 erläutert, ist es bei der SI-NMRP immer notwendig, freien Initiator zuzusetzen, um eine ausreichende Kontrolle der SI-NMRP zu erreichen. Um gleiche Polymerisationsraten für die freien und gepfropften Ketten sicherzustellen, wurde der in Abbildung 4.9 gezeigte, zum gepfropften Initiator strukturähnliche freie Initiator **14** verwendet, der nach einer Literaturvorschrift¹⁴¹ synthetisiert wurde. Durch die Zugabe des freien Initiators sollten auch freie Ketten generiert werden, die möglicherweise analog zu SI-ATRP zur indirekten Charakterisierung der gepfropften Ketten herangezogen werden können. Nachfolgend werden zunächst die einschlägigen Versuche der Pfropfung von PS-Ketten auf protonierte PS-Partikeln und die Analyse der freien und gepfropften PS-Ketten dargelegt. Anschließend wird die Synthese von Polystyrol-Bürsten auf perdeutierten Polystyrol-Nanolatices mit der optimierten SI-NMRP-Methode nach Abbildung 4.9 beschrieben.

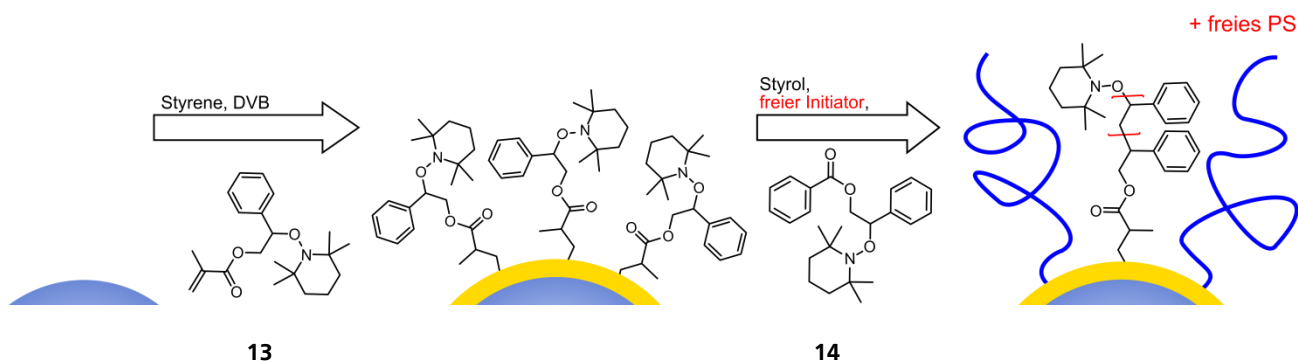


Abbildung 4.9: Schema zur Polymerisation von Styrol via SI-NMRP, ausgehend von NMRP-Inimer-funktionalisierten Partikeln.

4.3.1 Optimierung der Polymerisationsbedingungen

Für die umfassende Charakterisierung der Oberflächen-gebundenen PS-Ketten und den Vergleich mit den frei in Lösung generierten PS-Ketten während des SI-NMRP Prozesses wurden Modell-Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 93 nm aus Kap. 3.1 (Abbildung 3.1 rechts) verwendet. Diese wurden mit dem Inimer **13** funktionalisiert und mit PS-Ketten gepfropft (Abbildung 4.9). Die Funktionalisierung mit einer NMRP-Initiatorschale erfolgte in Analogie zur für die SI-ATRP beschriebenen Methode (Kap. 3.3). Um einen Einblick in den Übergang der Oberflächen-verankerten Polymerbürsten von einem CRPB- in ein SDPB-Regime auf den gekrümmten Substraten ermitteln zu können, wurden Initia-

tor-Pfropfdichten mit einem theoretischen Wert von $0,76 \text{ nm}^{-2}$ gewählt. Für die SI-NMRP mussten die Partikel in Anisol als Dispersionsmedium überführt werden, um eine bessere Stabilität der Dispersion während der Oberflächen-initiierten Polymerisation zu gewährleisten und die Initiierung der Polymerisation durch eine Thermolyse des Alkoxyamins bei hohen Temperaturen $T > 100 \text{ °C}$ zu ermöglichen. Abbildung 4.10 zeigt TEM-Aufnahmen der PS-Partikel ($d = 93 \text{ nm}$) vor und nach der SI-NMRP.

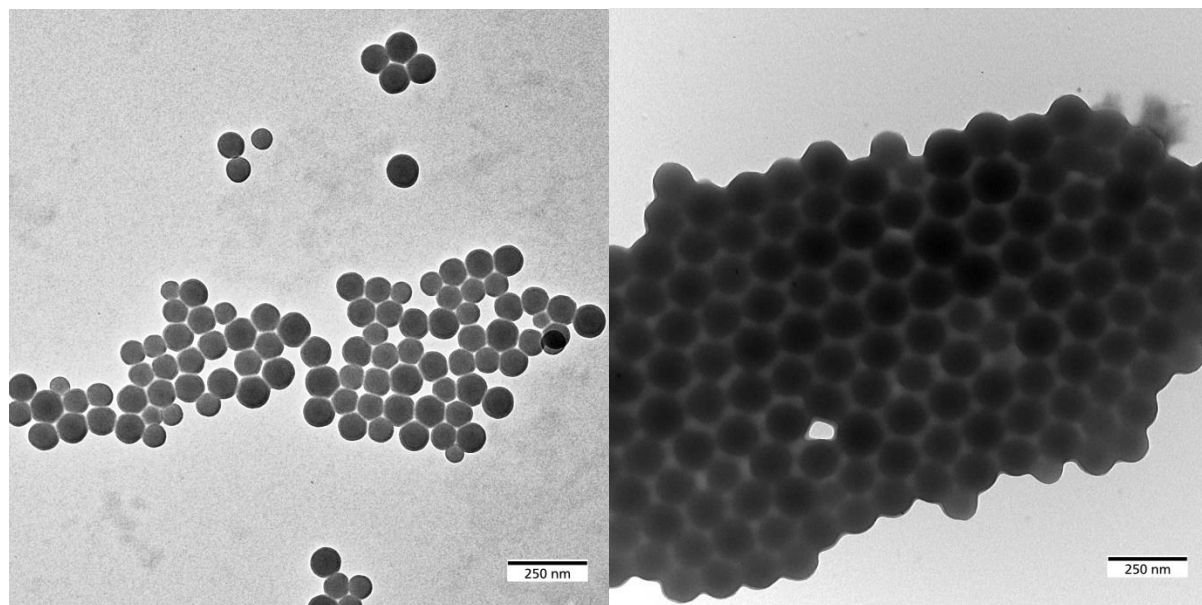


Abbildung 4.10: Die TEM-Aufnahmen zeigen links die Kern-Partikel mit einem Durchmesser von 93 nm und rechts die resultierenden Polymerbürsten dekorierten Nanopartikel aus Modellreaktion SI-NMRP 4.

Die TEM-Aufnahmen der PS-Partikel vor (Abbildung 4.10 links) und nach der SI-NMRP (Abbildung 4.10 rechts) zeigen klare Unterschiede: Während die Partikel vor der Synthese einzeln vorliegen, verfilmen sie nach der Synthese beim Trocknen. Dies belegt, dass bei der NMPR nicht nur freie Ketten entstehen, sondern auch PS-Ketten auf die Oberfläche der Partikel gepfropft wurden. Aus den TEM-Bildern für die Model-Reaktionen mit 93-nm-PS-Partikeln (Abbildung 4.10) kann eine Schalendicke L von etwa 20 nm abgeleitet werden. Unter Berücksichtigung der Molmasse M_n von etwa 38 kg mol^{-1} ergibt sich unter Berücksichtigung Avogadro-Konstante N_A und der Bulk-Dichte von PS die Pfropfdichte ($\sigma = L \cdot N_A \cdot \rho / M_n$) von ca. $0,33 \text{ nm}^{-2}$. Dieser ist also im Vergleich zum theoretischen Wert nur ca. halb so groß.

Ein entscheidender Punkt bei der Erzielung niedriger Polydispersitäten der gefropften Ketten ist jedoch die Zugabe von zusätzlichem freien NMRP-Initiator zur Dispersion. Zur Ermittlung der benötigten Menge an freiem Initiator wurde das Verhältnis zwischen Oberflächen-gebundenem und freiem Initiator systematisch variiert und die gebildeten freien Ketten, wie nachfolgend beschrieben, mit GPC-Messungen charakterisiert. Die Kinetik der Reaktion und der Umsatz wurden mit ^1H -NMR-Spektroskopie analysiert. Die SI-NMRP wurde immer bei 120 °C durchgeführt, wobei die Verhältnisse von gefropftem zu freiem Initiator in einem Bereich von 25:1 bis 1:2 (Tabelle 4.4) variiert wurden.

Tabelle 4.4: Variation des Verhältnisses zwischen Oberflächen-gebundenen NMRP-Initiatoren und den freien NMRP-Initiatoren.

Ansatz	$\frac{n_{\text{ini}}(\text{gefropft})}{n_{\text{ini}}(\text{frei})}$	$\frac{n(\text{Styrol})}{n_{\text{total}}(\text{Initiator})}$
SI-NMRP1	25.1	2376
SI-NMRP2	3.3	1418
SI-NMRP3	0.96	907
SI-NMRP4	0.54	652

Alle Polymerisationen zeigen hierbei eine ähnliche Kinetik (Abbildung 4.11 A) und ähnliche Umsatz/Zeit-Verläufe (Abbildung 4.11 B). Der Ansatz SI-NMRP1 weicht jedoch stark von den anderen ab. Insbesondere die hohen Molmassen bei sehr breiten Molekulargewichtsverteilungen weisen auf eine geringere Kontrolle der Polymerisation hin. Bei diesem Versuch wurde der gefropfte Initiator in einem Überschuss von 25:1 zum freien Initiator eingesetzt. Wie die kinetischen Untersuchungen belegen, geht die Reaktionskontrolle unter diesen Bedingungen verloren. Der Verlauf der anderen Polymerisationen zeigt eine starke Abhängigkeit von der zugesetzten Menge an freiem NMRP-Initiator. Eine kontrollierte Polymerisation konnte nur beobachtet werden, wenn das Verhältnis von freiem zu gefropftem Initiator zu 1:1 (Ansatz SI-NMRP3) oder niedriger (Ansatz SI-NMRP4) gewählt wurde. Wenn hingegen ein Überschuss an freiem Initiator vorhanden ist, steigt die Molmasse linear mit dem Umsatz (Abbildung 4.11 C) und die Polydispersität sinkt mit steigendem Umsatz (Abbildung 4.11 D), was dem Verlauf einer kontrolliert radikalischen Polymerisation entspricht. Im Vergleich zur SI-ATRP können mit der SI-NMRP wesentlich höheren Molmassen bei viel geringeren Polydispersitäten hergestellt werden. Die Molmassenbestimmung erfolgte an den frei in Lösung gebildeten Ketten.

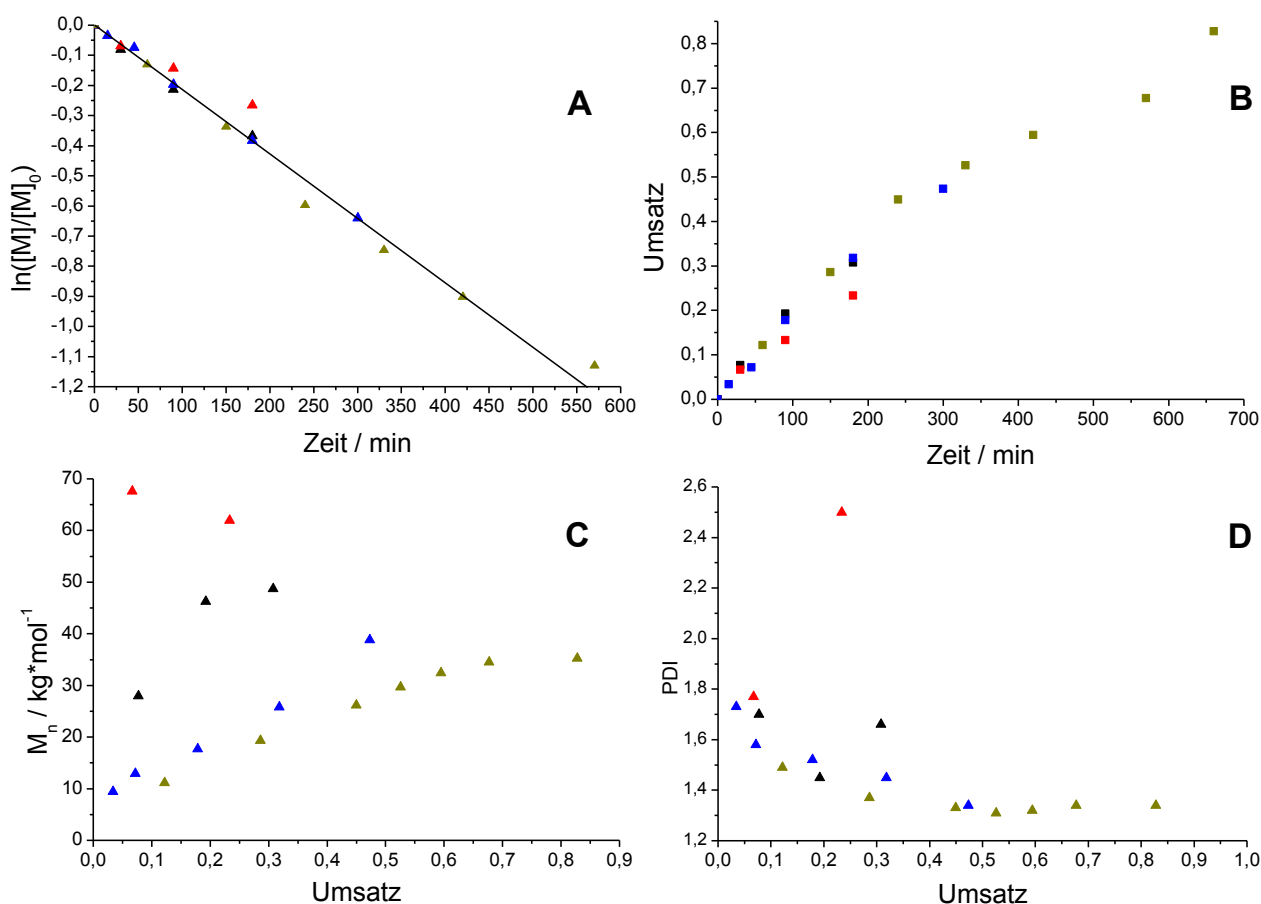


Abbildung 4.11 Kinetische (A) und Umsatz- (B) Analysen mit der Zeit, sowie Molmassen- (C) und Polydispersitätsentwicklung mit dem Umsatz (D) der SI-NMRP (SI-Einträgen NMRP 1-4) von Styrol, ausgehend von der Oberfläche von 93 nm PS-Partikeln. (rot: SI-NMRP1, schwarz: SI-NMRP2, blau: SI-NMRP3, grün: SI-NMRP4).

4.3.2 Vergleich der simultan gebildeten freien und gepfropften Polystyrolketten

Um die Übereinstimmung der Molmassen der frei in Lösung gebildeten PS-Ketten mit den gepfropften PS-Ketten zu verifizieren, wurden diese für den Ansatz SI-NMRP4 direkt miteinander verglichen. Für die Analyse der freien Ketten wurden der Reaktionsmischung Proben entnommen und die Partikel vom freien Polymer (Kap. 4.2.1) gereinigt. Zur Analyse der gepfropften Ketten wurden diese durch Umesterung (Kap. 4.2.1) von den Partikeln abgelöst und mit der GPC charakterisiert. Die Ergebnisse der GPC-Analysen sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Darin sind die Werte der frei in Lösung generierten und gepfropften PS-Ketten vergleichend dargestellt.

Tabelle 4.5: Vergleich der Molmassen von frei gebildetem PS und Oberflächen-gebundenem PS für den Ansatz SI-NMRP 4, bestimmt durch GPC-Messungen und ausgewertet gegen PS-Standards.

M_n	M_w	PDI	M_n	M_w	PDI
freies PS	freies PS	freies PS	gepfropftes PS	gepfropftes PS	gepfropftes PS
[g mol ⁻¹]	[g mol ⁻¹]		[g mol ⁻¹]	[g mol ⁻¹]	
19 400	26 600	1.37	18 200	23 300	1.28
26 200	34 700	1.33	24 200	29 300	1.21
29 700	38 800	1.31	27 200	32 800	1.21
32 400	42 900	1.32	28 500	35 200	1.24
34 500	46 300	1.34	31 700	38 300	1.21

Die Ergebnisse aus Tabelle 4.5 sind in Abbildung 4.12 zur Verdeutlichung in graphischer Form wiedergegeben. Die Molmassenverteilungen rechts in Abbildung 4.12 weisen eine monomodale und enge Verteilung auf. Für die Oberflächen-initiierte wie auch die in Lösung ablaufende NMRP konnte ein linearer Zusammenhang zwischen Molmasse und Umsatz gezeigt werden. Dies belegt einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation (Abbildung 4.12 links). Zudem besitzen die Ketten bis hin zu hohen Molmassen eine geringe Polydispersität, was ebenfalls ein Beleg für eine gute Kontrolle der Polymerisation in Lösung und an der Partikeloberfläche ist. Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass gepfropfte Ketten eine etwas niedrigere Molmasse (bis zu 8%) im Vergleich zu frei geformten PS aufweisen.

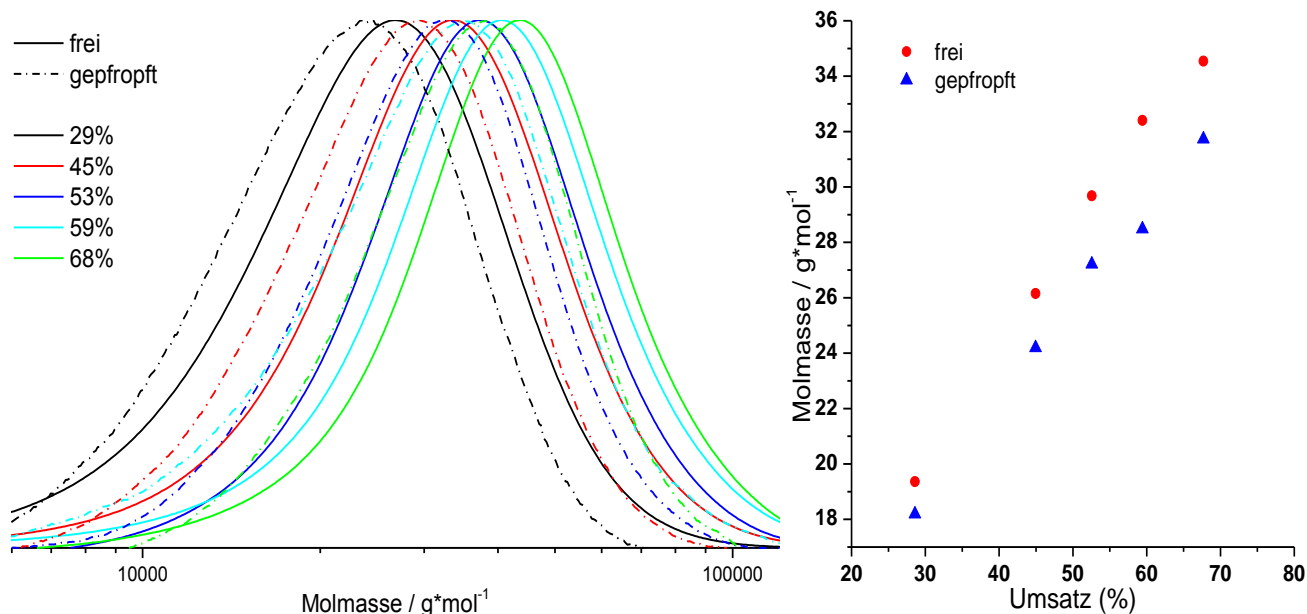


Abbildung 4.12: links Molmassenverteilungen des Ansatzes SI-NMRP 4 der frei in Lösung gebildeten PS-Ketten (durchgehende Linie) und von der Oberfläche der Partikel abgelösten PS-Ketten (Strichlinie); rechts: vergleichende Auftragung der Molmassen von freien und gepfropften Ketten gegen den Umsatz.

4.3.3 Synthese von protonierten linearen Polystyrolketten via SI-NMRP auf perdeuterierten Latices

Nach der Identifizierung der optimalen Reaktionsbedingungen zur Pfropfung von Polystyrolketten auf vernetzte Polystyrol-Latexpartikeln via SI-NMRP galt es nun, das Verfahren auf deuterierte Saat-Latices für SANS-Messungen zu übertragen und diese mit protonierten Polystyrolketten unterschiedlicher Kettenlänge zu dekorieren. Die Synthese von vernetzten perdeuterierten PS-Nanopartikeln mit einem Durchmesser von etwa 50 nm erfolgte analog Kap. 4.2.2 aus deuteriertem Styrol- d_8 (90 Gew.%) und deuteriertem Divinylbenzol- d_{10} (10 Gew.%) über die Batch-Emulsionspolymerisation. Die erhaltenen Partikel hatten einen mittleren Durchmesser von 57 nm, der über TEM-Messungen bestimmt wurde (Abbildung 4.13 rechts). Die anschließende Funktionalisierung mit dem NMRP-Initiator erfolgte wie zuvor beschrieben. Mit dem Wissen, dass die besten Bedingungen für eine kontrollierte radikalische Polymerisation durch Zugabe eines zweifachen Überschusses an freiem Initiator erreicht werden kann, wurde die SI-NMRP ausgehend von den perdeuterierten Partikeln (Ansatz SI-NMRP5) erfolgreich durchgeführt. Abbildung 4.13 zeigt TEM-Aufnahmen der deuterierten PS-Partikel ($d = 50$ nm) vor und nach der SI-NMRP.

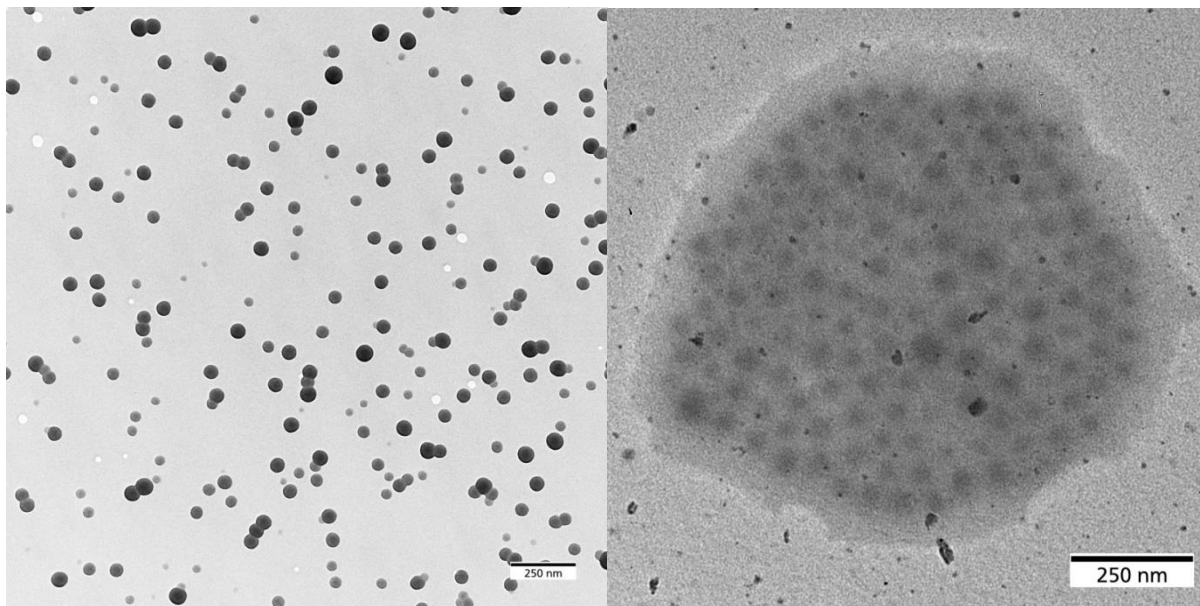


Abbildung 4.13 Die TEM-Aufnahmen zeigen links die vernetzten perdeuterierten 50 nm PS- Kern-Partikel und rechts die resultierenden Polymerbürsten dekorierten Nanopartikel aus Ansatz SI-NMRP 5.

Wie auf der TEM-Aufnahme in Abbildung 4.13 rechts zu erkennen, neigten die Partikel nach der Pfropfung wieder zur Filmbildung, was die erfolgreiche Pfropfung von PS-Ketten mit der SI-NMRP belegt. Die erhaltenen Molmassen betrugen bis zu 75.3 kg mol^{-1} bei sehr geringen Polydispersität (< 1.22). Analog den protonierten Modell-Partikeln zeigen Kinetik- und Umsatz-Zeit-Analysen (Abbildung 4.14 rechts) für die SI-NMRP ausgehend von perdeuterierten Partikeln (Ansatz SI-NMRP 5) dieselben linearen Zusammenhänge wie die der Modellreaktion (SI-NMRP 4) aus Kap. 4.3.2. Dies wie auch der sinkende PDI von anfangs 1,4 auf 1,2 beweisen die kontrollierte Polymerisation der protonierten PS-Ketten auf den perdeuterierten Partikeln. Verglichen mit den zuvor gezeigten Ergebnissen kann angenommen werden, dass die Molmassen der freien PS-Ketten etwa 8 % über denen der gepfropften PS-Ketten liegen. Die Polydispersitäten des Ansatzes SI-NMRP 5 waren aufgrund der höheren Molmassen verglichen mit SI-NMRP 4 sogar noch geringer (Abbildung 4.14 links).

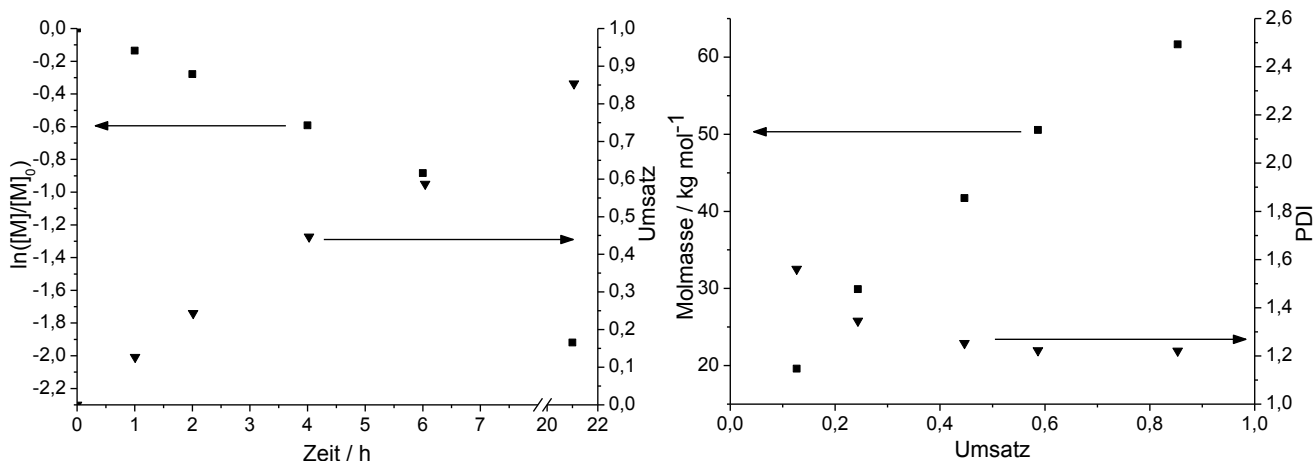


Abbildung 4.14: Kinetische und Umsatz-Analysen (links) und Molmassen- und Polydispersitäts-Analysen der in Lösung gebildeten PS-Ketten (rechts) während der SI-NMRP auf perdeutierten 50 nm PS-Partikel (Ansatz SI-NMRP 5).

4.3.4 DLS-Messungen und Vergleich von PS-Bürsten auf 100 nm und 50 nm Kern-Partikeln

Nach der erfolgreichen Synthese von PS-Bürsten auf PS-Partikeln sollte nun das Skalierungsverhalten der Bürsten auf den Partikeloberflächen charakterisiert werden. Hierzu wurden die Proben der SI-NMRP, zum einen der NMRP4 aus Kap. 4.3.2, und zum anderen der NMRP5 aus Kap. 4.3.3, die dem Reaktionsgemisch zu verschiedene Reaktionszeiten entnommen wurden, verwendet. Um einen Einblick in das Skalierungsverhalten der Oberflächen-gebundenen PS-Ketten mit zunehmender Molmasse zu erhalten, wurde die dynamische Lichtstreuung (DLS) als Charakterisierungsmethode herangezogen. Es wurden DLS-Messungen an Proben der SI-Reaktion NMRP4 (100 nm Kern-Partikel) und SI-NMRP5 (50 nm deuteriertes Kern-Partikeln) durchgeführt, die zunächst umfangreich aufgereinigt wurden. Zur vollständigen Entfernung der in Lösung gebildeten PS-Ketten wurden die Partikel in THF dispergiert und danach zentrifugiert. Dies wurde solange wiederholt, bis die überstehende Lösung frei von PS war. DLS-Messungen wurden bei 25 °C und einer Konzentration der Nanopartikeldispersion von $\sim 0,01$ Gew.% durchgeführt. Die Schalendicke wurde aus der Differenz des hydrodynamischen Radius der Kernpartikel und der gepfropften Partikel ΔR_h bestimmt. In Abbildung 4.15 sind die ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit der Molmasse für die 100-nm-Partikel (rote Punkte) und die deuterierten 50-nm-Partikel (schwarze Punkte) gezeigt. Hierbei ist eindeutig der lineare Zusammenhang zwischen der Schalendicke und der Molmasse der gepfropften PS-Ketten zu erkennen.

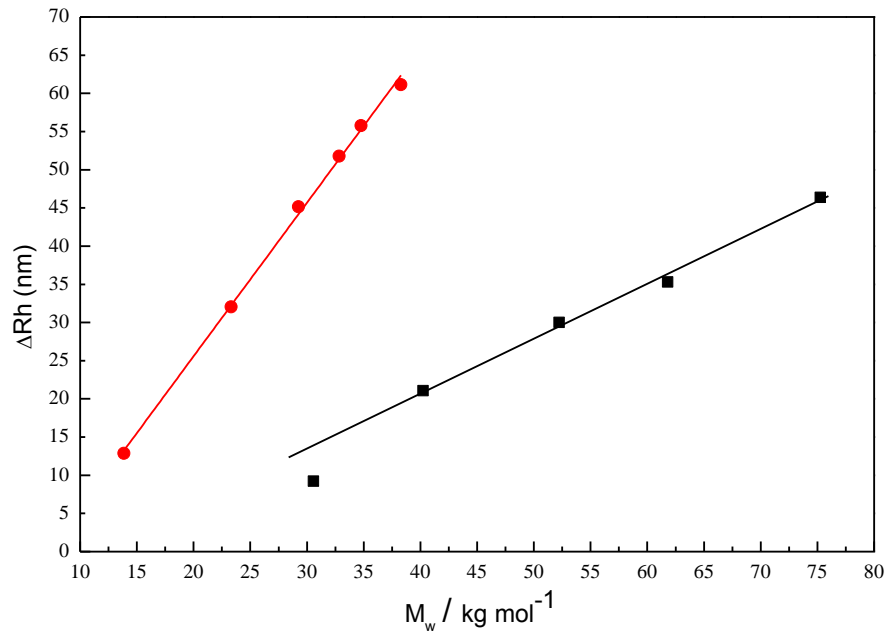


Abbildung 4.15: DLS-Ergebnis zur Untersuchung des Skalierungsverhalten der PS-Ketten an der Oberfläche der 100 nm Partikel (SI-NMRP 4, rot) und der vollständig deuterierten 50 nm PS-Kernpartikel (SI-NMRP 5, schwarz).

Als Maß für die Molmassen der Ketten auf den deuterierten Partikel wurden die Werte der frei gewachsenen Ketten verwendet, wobei zu berücksichtigen war, dass die Molmasse des gepfropften PS tendenziell kleiner als jene der freien Polymere ist. Für die protonierten Partikel wurde hingegen direkt die Molmasse der gepfropften Ketten verwendet. Wie in Kap. 2.4.2 genauer erläutert, spielt die Krümmung nur eine Rolle beim Übergang von CPB- zum SDPB-Regime. Folglich ergibt sich aus dem linearen Zusammenhang aus Abbildung 4.15, dass die gepfropften Polymere im CPB Regime vorliegen. Die Steigung der Skalierung der 100 nm-Partikel ist größer als die der 50 nm-Partikel. Es kann festgehalten werden, dass sich die gepfropften Polymerketten sowohl auf 50 nm wie auch auf 100 nm-Partikeln im CPB-Regime befinden und die Krümmung im gleichen Regime keine Rolle bei der Skalierung spielt. Die höhere Steigung für die 100 nm-Partikel ist daher auf eine höhere Pfropfdichte zurückzuführen, welche $0,33 \text{ nm}^{-2}$ (siehe Kapitel 4.3.1) beträgt. Aus den SANS-Messungen, welche im folgenden Kapitel näher behandelt werden, konnte eine Pfropfdichte der 50-nm-Partikel von $0,25 \text{ nm}^{-2}$ ermittelt werden. Alle Ergebnisse der DLS-Messungen sind in Tabelle 4.6 zusammengefasst.

Tabelle 4.6: Ergebnisse der DLS-Messungen von Proben der Modell-Reaktion mit PS-gepfropften PS-Partikeln (SI-NMRP 4, 100 nm-Kern) und für PS-gepfropfte perdeuterierte 50-nm-Kernpartikel (SI-NMRP 5). a) Molmassen wurden durch GPC-Messungen in THF mit PS-Standards nach dem Lösen der PS-Ketten von der Oberfläche der Partikel bestimmt; b) Molmassen wurden durch GPC-Messungen für die frei gebildeten PS-Ketten in Lösung bestimmt.

M_w^a	R_h	D	M_w^b	R_h	D
SI-NMRP 4	SI-NMRP 4	SI-NMRP 4	SI-NMRP 5	SI-NMRP 5	SI-NMRP 5
[g mol ⁻¹]	[nm]	[nm ² ms ⁻¹]	[g mol ⁻¹]	[nm]	[nm ² ms ⁻¹]
Kern- Partikel	72.5	6620	Kern- Partikel	43.3	
13 900	85.1	5637	30 600	52.6	9123
23 300	103.9	4616	40 200	64.4	7444
29 300	116.8	4108	52 200	73.3	6539
32 800	123.3	3891	61 800	78.7	6095
34 800	127.2	3771	75 300	89.7	5346
38 300	132.5	3621			

Die deuterierten Partikel (Charge SI-NMRP5) wurden in deuteriertem Matrixpolymer mittels Neutronenstreuung vermessen. Die Ergebnisse hierzu werden im folgenden Kapitel zusammenfassend beschrieben.

4.4 Bestimmung der Konformation von protonierten PS-Ketten auf perdeuterierten PS-Partikel via SANS

Zusammenfassend werden die Ergebnisse zur Bestimmung der Konformation von protonierten PS-Ketten auf perdeuterierten PS-Partikel via SANS im Folgenden beschrieben. Auf eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten Experimente und deren Auswertung wird an dieser Stelle verzichtet, da dies Gegenstand einer Doktorarbeit aus der Physik ist.¹³⁹ Die zuvor über SI-ATRP (Kapitel 4.2.2) und SI-NMRP (Kapitel 4.3.3) synthetisierten Partikel wurden in unterschiedlichen Medien mittels SANS charakterisiert, um den Einfluss des umgebenden Mediums auf das Skalierungsverhalten der gepfropften Polymere untersuchen zu können. Zunächst wird im weiteren Verlauf des Kapitels auf die Analyse des Skalierungsverhaltens von Polymerbürsten in Lösung eingegangen, deren Synthese in Kapitel 4.2.2 behandelt wird. Anschließend erfolgt eine Beschreibung zur gezielten Analyse der Grenzflächenphänomene in Polymer-basierten Nano-Compositen, wofür die in Kapitel 4.3.3 beschriebenen Partikel verwendet wurden.

Um den Einfluss der Pfropfdichte auf das Skalierungsverhalten analysieren zu können, wurden die Partikel aus Kapitel 4.2.2 mit unterschiedlichen Initiatorkonzentrationen funktionalisiert. Entgegen der angestrebten Pfropfdichten von 0.98, 0.66 und 0.33 nm⁻², konnte in der Neutronenstreuung allerdings nur eine geringe Pfropfdichte aller Partikelchargen festgestellt werden. Basierend auf der Streulängendichte (engl. scattering length density; kurz: SLD) wurde für die in Tabelle 4.3 angegebenen Partikel eine mittlerer Pfropfdichte von 0.032 nm⁻² berechnet. Somit scheint die gezielte Variation der Pfropfdichte für die protonierten PS-Ketten auf perdeutierten PS-Partikel nicht gelungen zu sein.

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der Molmasse abhängigen Schichtdicken gepfropfter PS-Ketten mit einer mittleren Pfropfdichte von ca. 0.032 nm⁻².

Mw [kg/mol]	h (Toluol) [nm]	h (THF) [nm]
6.7	7.9 ± 0.1	9.3 ± 0.4
7.3	8.4 ± 0.2	8 ± 0.8
7.8	9.3 ± 0.1	10.4 ± 0.1
12.1	11.2 ± 0.1	13.2 ± 0.7
28.5	17.8 ± 0.2	19.6 ± 1.8
46.0	19.6 ± 0.1	19.6 ± 0.2
62.2	19.3 ± 0.1	23.1 ± 0.5

Die via SI-ATRP synthetisierten Partikel wurden als Dispersion in THF und Toluol im Neutronenstreuexperiment untersucht. Eine Zusammenfassung der hieraus bestimmten Schichtdicken h der gepfropften PS-Ketten in Abhängigkeit von der Molmasse M_w ist in Tabelle 4.7 angegeben. Die Ergebnisse aus den SANS-Messungen sind vergleichend zum 2-fachen Gyrationradius ($2R_g$, blaue Linie) dargestellt (Abbildung 4.16 A), um beurteilen zu können, ob die gepfropften Ketten im “mushroom“- oder SDPB-Regime vorliegen (Abbildung 1.6). Hierbei zeigt sich eine systematisch höhere Schichtdicke gegenüber $2R_g$ der jeweiligen ungestörten PS-Kette. Weiterhin zeigt sich, dass der Unterschied zwischen $2R_g$ und der Schichtdicke h von niedrigen hin zu höheren Molmassen abnimmt, wobei die höchste Molmasse einer Skalierung von $2R_g$ folgt. Daher scheinen die gepfropften Polymere mit den höchsten Molmassen von einem SDPB-Regime in ein “mushroom“-Regime überzugehen. Wie in Kapitel 2.4.2 beschrieben korreliert die Schichtdicke h im SDPB-Regime mit dem Polymerisationsgrad und der Pfropfdichte nach $N^{0.6} \cdot \sigma^{0.2}$. Um das Vorliegen eines SDPB-Regime zu bestätigen wurden daher die Schichtdicken auf die Pfropfdichte mit $\sigma^{0.2}$ normiert. Der übereinstimmende Verlauf der normierten SANS-Daten mit $M_w^{0.6}$ (Abbildung 4.16 B) belegt somit das Vorliegen eines SDPB-Regimes. Die Abwei-

chungen im Verlauf bei den beiden höchsten Molmassen untermauert weiterhin den Übergang von einem SDPB-Regime zu einem “mushroom“-Regime.

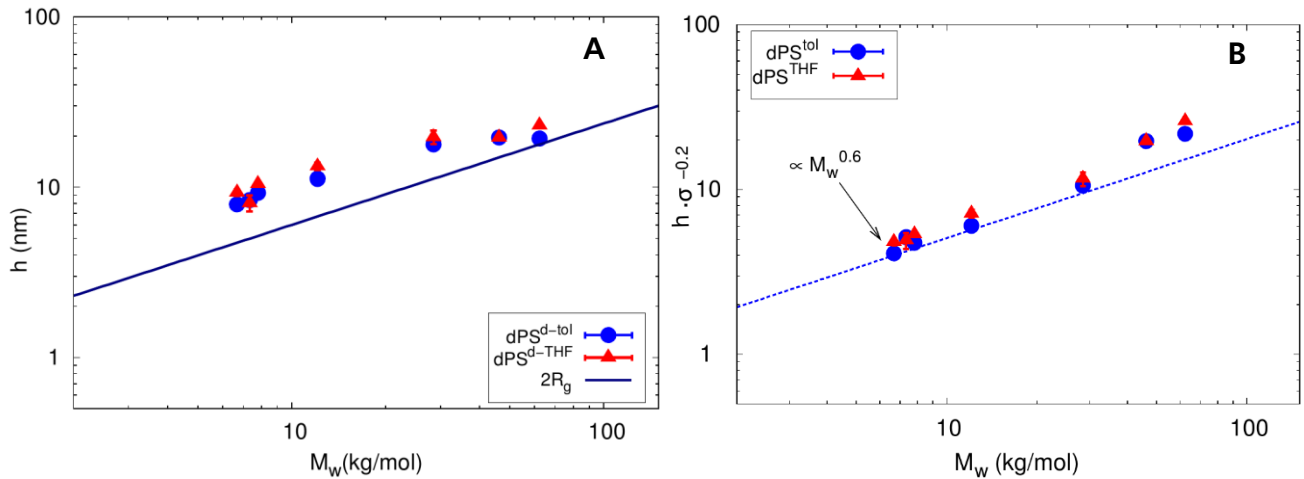


Abbildung 4.16 A: Abhängigkeit der Schichtdicke von gefropften PS-Ketten auf d-PS-Partikel; B: Normiert Schichtdicke zur Überprüfung des Skalierungsverhalten eines SDPB-Regime. ¹³⁹

Um das Verständnis des Phasenverhaltens von Polymer-basierten Nano-Compositen zu erweitern, wurden die gefropften protonierten PS-Ketten auf perdeutierten PS-Partikel aus Kapitel 4.3.3 in einer Matrix aus deuteriertem Polystyrol im Neutronenstreuexperiment untersucht. Wie im Fall der Polymer-gefropften Nanopartikel in einem Lösungsmittel hängt die Konformation von gefropften Ketten in Kontakt zu einem Matrix-Polymer von der Pfropfdichte, dem Molekulargewicht und der Krümmung ab. Darüber hinaus wird die Konformation durch das Verhältnis der Kettenlänge κ zwischen freiem Matrix-Polymer (N_f) und gefropftem Polymer (N_g) beeinflusst. Sofern die freie Kette zur gefropften Kette chemisch identisch ist, ist die treibende Wechselwirkung zwischen freier und gefropfter Kette rein entropischer Natur. Die physikalische Ursache für einen Entmischungsvorgang in solch einem System, ist das Gleichgewicht zwischen der Zunahme der Entropie durch das Eindringen der freien Ketten in die gefropften Ketten und der Entropieverlust infolge der elastischen Dehnung der gefropften Ketten. Wenn die freien Ketten kürzer als die gefropften Ketten ($N_f \leq N_g$) sind, können die freien Ketten in die Freiräume der gefropften Ketten eindringen und eine Quellung der gefropften Ketten ist die Folge. Dies führt zu einer guten Dispergierung der Nanopartikel in der Polymer-Matrix und wird als “wetting“ bezeichnet. Bei höheren Kettenlängen des Matrix-Polymer gegenüber der Polymerbürste ($N_f > N_g$) kommt es nur zu einer geringen gegenseitigen Durchdringung und die Nanopartikel bilden Aggregate. Dies wird als “dewetting“ bezeichnet. In diesem Fall dominiert der Entropieterm der elasti-

schen Dehnung, so dass die freien Ketten von den gepfropften Ketten ausgeschlossen werden und entsprechend eine kollabierte Konformation einnehmen.

Prinzipiell unterscheidet man zwei Arten von Dewetting. Die autophobe Entnetzung tritt bei mittleren bis hohen Pfropfdichten auf und ist vom Verhältnis κ zwischen N_f/N_g abhängig, ab dem die freien von den gepfropften Ketten ausgeschlossen werden. Die allophobe Entnetzung tritt bei niedrigen Pfropfdichten auf und wird nicht durch das Verhältnis zwischen den Kettenlängen beeinflusst. Hinsichtlich einer autophoben Entnetzung wurden Mischungen aus d-PS-Partikel mit definierter Molmasse der gepfropften p-PS-Ketten in einer Matrix aus d-PS-Ketten unterschiedlicher Molmassen im Neutronenstreuexperiment untersucht. Hierzu wurden Filme aus den in Tabelle 4.8 angegebenen d-PS-Matrix-Polymeren und der Partikelcharge SI-NMRP5 mit $M_w=75.3$ kg/mol präpariert. Für die Partikelcharge SI-NMRP5 konnte zuvor durch die Analyse des Skalierungsverhaltens via DLS (Kapitel 4.3.4) das Vorliegen eines CPB-Regime gezeigt werden, so dass eine ausreichend hohe Pfropfdichte gegeben ist.

Tabelle 4.8: Eigenschaften der d-PS-Matrix-Polymeren zur Untersuchung von Polymer-basierten Nano-Compositen mittels SANS. Das Molmassenverhältnis κ wurde mit der Molmasse der gepfropften Kette von 75.3 kg/mol (Ansatz SI-NMRP5) berechnet.

Mw (Matrix-PS) [kg/mol]	PDI	Molmassenverhältnis
		Matrix zu Bürste $\kappa = N_f / N_g$
17	1.06	0.2
30	1.03	0.4
49	1.02	0.7
81	1.02	1.1
120	1.06	1.6
174	1.19	2.3
361	1.42	4.8

Die Pfropfdichte kann aus den SANS-Messungen, über den Radius der mit Initiator funktionalisierten Kernpartikel und der berechneten Anzahl von gepfropften Ketten, bestimmt werden. Der Radius beträgt ca. 29 nm und die Anzahl an Ketten wurde auf ca. 2555 berechnet. Dies korrespondiert mit einer Pfropfdichte von 0.25 nm^{-2} . Somit kann das Erreichen einer wesentlich höheren Pfropfdichte durch die Pfropfung via SI-NMRP gegenüber der SI-ATRP (0.032 nm^{-2}) festgehalten werden. Für die durch SI-ATRP synthetisierten Polymerbürsten-dekorierten Nanopartikel konnte eine Skalierung gemäß dem SDPB-Regimes nachgewiesen werden. Ein weiterer Hinweis auf eine hohe Pfropfdichte der Parti-

kelcharge SI-NMRP5, und der daraus folgenden Ausbildung eines CPB-Regimes, ist durch das Skalierungsverhalten der gepfropften Ketten in einer Polymermatrix (Abbildung 4.17) gegeben. Für die gepfropften PS-Ketten mit einer Molmasse von 75.3 kg/mol wurde eine Schichtdicke von ca. 47 nm in einer Polymer-Matrix der Molmasse von 17 kg/mol ermittelt. Diese hohe Schichtdicke ist auf eine hohe Pfropfdichte zurückzuführen, da hier die gepfropften Ketten direkt linear mit der Molmasse skalieren ($h \propto M_w$). Solch ein linearer Zusammenhang gilt für eine gestreckte Polymerbürste in einem guten Lösungsmittel (Kapitel 2.4.2).

Wie in Abbildung 4.17 gezeigt, kann die Veränderung der Benetzungseigenschaften direkt durch die Variation der Schichtdicke mit der Molmasse des d-PS-Matrix-Polymeren überprüft werden. Die Quellung der gepfropften PS-Schicht ist bei kleinen Molmassen des Matrix-Polymeren von 17 und 30 kg/mol zu beobachten. Die konstante Dicke ab 49 kg/mol (schwarze bzw. grüne Linie in Abbildung 4.17) ist ein klares Anzeichen des “wetting“-“dewetting“-Übergangs. Der Übergang zwischen 30 und 49 kg/mol entspricht einem Molmassenverhältnis zwischen Matrix und Bürste von $0.4 < \kappa < 0.7$. Ein “wetting“-“dewetting“-Übergang unterhalb des Molmassenverhältnis von 1 ist ein weiteres Indiz für eine sehr hohe Pfropfdichte. Im Vergleich hierzu beobachteten Chevigny et al.¹⁴² an PS gepfropften Silika-Partikel mit einem Kernradius von 13 nm und einer Pfropfdichte von 0.2 nm^{-2} eine homogene Dispergierung bei $\kappa < 4$ und aggregierten Partikel bei $\kappa > 4$. Da die Partikel ähnliche Pfropfdichten aufweisen, ist das unterschiedliche Verhalten im Phasenübergang auf den Einfluss der Partikeldurchmesser zurückzuführen. Somit stellen die gewonnen Erkenntnisse auf Basis der in Abbildung 4.17 gezeigten Ergebnisse einen weiteren wesentlichen Baustein zum Verständnis des Phasenverhaltens Polymer-basierter Nano-Composite dar.

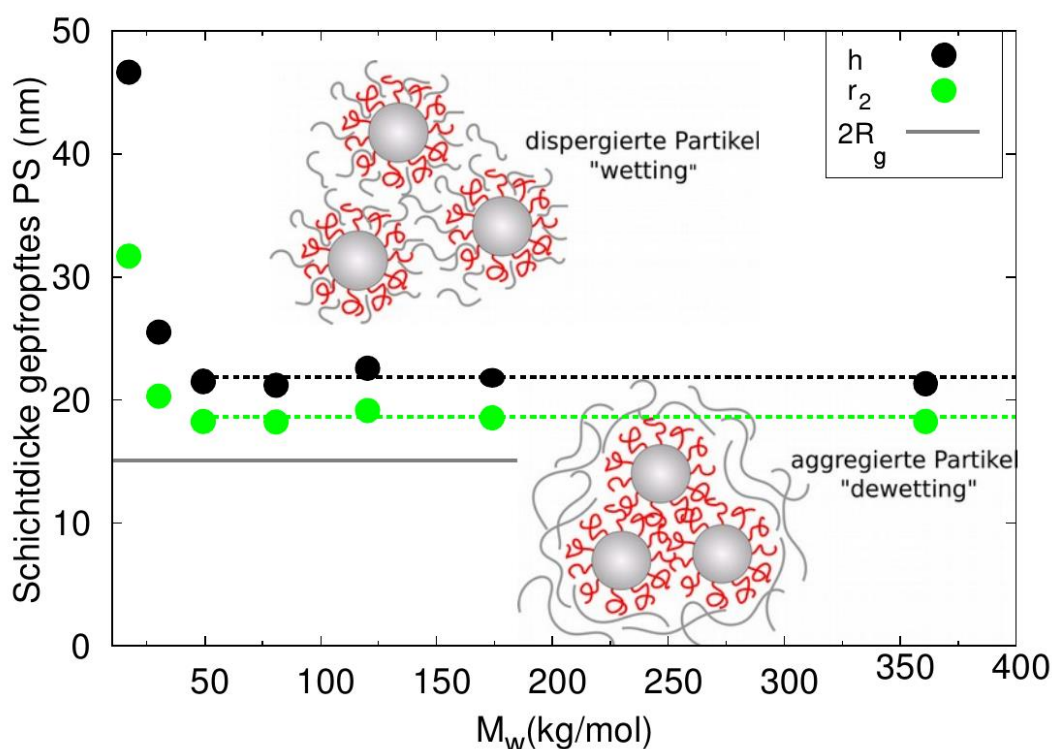


Abbildung 4.17: Abhängigkeit der berechneten Schichtdicken gepfropfter PS-Ketten von der Molmasse der umgebenden d-PS-Matrix. Wie in Abbildung 2.11 verdeutlicht, repräsentiert der Radius r_2 den Bereich innerhalb dessen ein lineares Verhalten der Polymerbürste vorliegt und h die Bürstenhöhe. Oberhalb der schwarzen bzw. grünen Linie liegen die Partikel dispergiert vor.¹³⁹

4.5 Resümee zur Synthese von Polystyrol-Bürsten auf perdeutierten Polystyrol-Nanolatices

Die in dieser Arbeit entwickelten Modellpartikel, bestehend aus einem vollständig deuterierten Kern und protonierten Polymerbürsten, die erfolgreich sowohl über die SI-ATRP als auch die SI-NMRP synthetisiert wurden, werden aufgrund ihres hohen Deuterierungsgrades voraussichtlich einen ausgezeichneten Kontrast in SANS-Experimenten zeigen und weitere Einblicke in das Verhalten von Interphasen-dominierten Polymersystemen ermöglichen. Zur Herstellung solcher Partikel wurde zunächst eine Synthesestrategie entwickelt, die es ermöglicht größere Mengen an deuteriertem Styrol- d_8 - und Divinylbenzol- d_{10} -Monomeren ausgehend von Ethylbenzol und Diethylbenzol zu synthetisieren. Hohe Deuterierungsgrade ($\geq 96\%$ für alle H-Atom-Positionen) der Monomer-Vorstufen konnten bei gleichzeitig hohen Ausbeuten über ein neuartiges Verfahren des Palladium- und Platin-katalysierten H/D-Austausches aus gut verfügbaren Monomervorstufen erhalten werden. Styrol- d_8 wurde nach Bromierung und Dehydrobromierung erhalten, während Divinylbenzol- d_{10} ausschließlich über eine Wohl-Ziegler-Bromierung von Diethylbenzol und anschließende Dehydrobromierung zugänglich war.

Für die Synthese von Polystyrolketten auf chemisch identischen deuterierten Partikeln via SI-ATRP mussten zunächst optimale Polymerisationsbedingungen gefunden werden. Hierzu wurden die Temperatur, die Reaktionsdauer und das Katalysator-System variiert. Somit konnten auch ohne zusätzliche Kupfer-(II)-Spezies engverteilte Ketten mit PDIs < 1.2 und Molmassen $M_w < 20$ kg/mol unter Zusatz von freiem Initiator erzielt werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die frei in Lösung gebildeten Ketten zur indirekten Bestimmung der Molmasse von gepfropften Ketten herangezogen werden können, da diese annähernd die gleichen Molmassenverteilungen aufwiesen. Höhere Molmassen mit $M_w > 20$ kg/mol konnten erst nach Erhöhung der Polymerisationstemperatur von 90 auf 120 °C auf Kosten einer breiteren Molmassenverteilung erreicht werden, welche allerdings noch einen PDI unterhalb von 1,5 aufweisen. Mit Hilfe dieser optimierten Reaktionsbedingungen wurden protonierte Polystyrolketten mit unterschiedlicher Molmasse und Pfropfdichte auf perdeuterierte 50 nm-Partikel aufgebracht.

Ebenfalls wurden 50 und 100 nm-PS-Kernpartikel hergestellt und mit einem geeigneten SI-NMRP-Initiator für Styrol funktionalisiert. Im letzteren Fall wurden die 100-nm-Partikel als Modellsystem verwendet, um die SI-NMRP hinsichtlich hoher Umsätze, hoher Pfropfdichten und guter Reaktionskontrolle ($\text{PDI} < 1,21$) zu optimieren. Die Kinetik der SI-NMRP wurde untersucht und sowohl die frei in Lösung gebildeten als auch die Oberflächen-verankerten PS-Ketten nach dem Ablösen der Ketten vollständig charakterisiert. Auf Grundlage dieser Experimente konnte gezeigt werden, dass die freien und gepfropften Ketten sich nur geringfügig in ihrer Molmasse unterscheiden. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass ein zweifacher Überschuss an freiem Initiator bezogen auf den gepfropften NMRP-Initiator eine gute Reaktionskontrolle ermöglicht. Mit der optimierten SI-NMRP gelang es dann, Styrol ausgehend von der Oberfläche perdeuterierter 50-nm-PS-Partikel zu polymerisieren. Durch den linearen Zusammenhang zwischen der Schalendicke (erhalten aus DLS-Messungen) und der Molmassen der gepfropften Ketten auf 100-nm- und 50-nm-PS-Partikel konnte die Pfropfung der Bürsten eindeutig nachgewiesen werden.

Weiterhin wurden die via SI-ATRP und SI-NMRP gepfropften p-PS-Ketten auf d-PS-Partikeln hinsichtlich ihres Skalierungsverhalten im Neutronenstreuexperiment untersucht. Entgegen der angestrebten unterschiedlichen Pfropfdichten konnten für die via SI-ATRP generierten Polymerbürsten nur geringe Pfropfdichten von durchschnittlich 0.032 nm^{-2} festgestellt werden. Für solch geringe Pfropfdichten wird das Vorliegen eines SDPB-Regimes angenommen. Innerhalb dieses Regimes korreliert die Schichtdicke h mit dem Polymerisationsgrad und der Pfropfdichte nach $h \sim N^{0.6} \cdot \sigma^{0.2}$. Basierend hierauf konnte das Vorliegen SDPB-Regimes aufgrund des übereinstimmenden Verlaufs mit $M_w^{0.6}$ durch die Normierung der SANS-Daten mit der Pfropfdichte belegt werden. Eine wesentliche Steigerung der Pfropfdichte auf 0.25 nm^{-2} konnte durch die Pfropfung via SI-NMRP erreicht werden. Diese Partikel

wurden als Modellsystem zur Analyse des Phasenverhaltens von Polymer-basierten Nano-Compositen in einer d-PS-Matrix untersucht. Durch Variation des Molmassenverhältnis zwischen Matrix-Polymer und Polymerbürste konnte hierbei ein “wetting“-“dewetting“-Übergang zwischen $0.4 < \kappa < 0.7$ beobachtet werden.

5 Funktionale Nanopartikel auf Basis von Ferrocen-haltigen gepfropften Polymeren auf PS-Partikel

Die zuvor entwickelte und validierte Methode zur Funktionalisierung von PS-Partikeln mit unterschiedlicher Pfropfdichte aus Kap. 4 sollte nun zur Synthese von funktionalen, responsiven Polymerpartikeln durch Pfropfung von Ferrocen-haltigen Monomeren genutzt werden. Von allen lateral gebundenen Ferrocen-haltigen Monomeren, die durch CRP-Methoden polymerisiert werden können, scheinen Ferrocenyl(Meth)acrylate und 2-(Methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylate (FcMA) **15** die vielversprechendsten Kandidaten zu sein.¹⁴³ Als verbreitetste CRP-Methode zur Polymerisation von (Meth)acrylaten hat sich die ATRP durchgesetzt. Sie eignet sich, wie zuvor gezeigt, nur bedingt zur Synthese von hochmolekularen Styrol-haltigen Polymeren, kann aber (Meth)acrylate sehr gut bis hin zu hohen Molmassen polymerisieren. Diese werden benötigt, um eine ausgeprägte Phasenänderung durch den Schaltprozess zu erzielen. Aus diesem Grund wurde zunächst die SI-ATRP getestet. Bei der Synthese von FcMA-gepfropften PS-Partikeln werden dabei wieder die eingangs gezeigten Synthesestufen (Abbildung 1.8), Partikelsynthese, Funktionalisierung mit ATRP-Initiator und der anschließende SI-ATRP, durchlaufen (Abbildung 5.1).

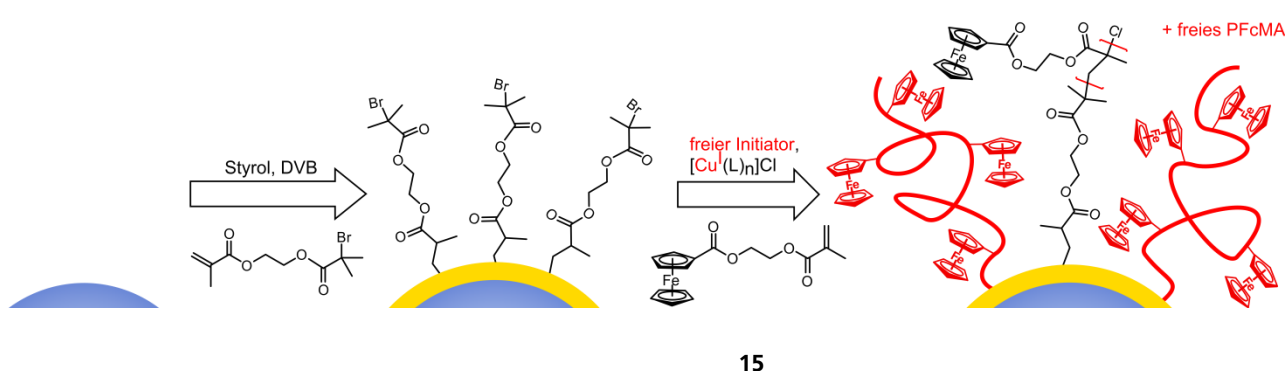


Abbildung 5.1: Schema der Oberflächen-initiierte Polymerisation von 2-(Methacryloyloxy)ethylferrocencarboxylat (FcMA), ausgehend von ATRP-Initiator funktionalisierten Partikeln.

Bereits Huang et al. berichteten über die ATRP von 2-Acryloyloxyethyl-ferrocencarboxylat zu eng verteilten amphiphilen Pfropfcopolymeren mit Molmassen bis zu $8 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ für die Ferrocen-haltigen Po-

lymersegmente.^{144, 145} In einer vergleichenden Studie von Tang et al. wird die Polymerisierbarkeit von unterschiedlichen Ferrocen-haltigen (Meth)Acrylaten via ATRP beschrieben, wobei sich 2-(Methacryloxy)ethyl-ferrocenecarboxylate (FcMA) als vielversprechender Kandidat herausgestellt hat.¹⁴⁶ Barner-Kowollik und Lachewsky berichteten über die erfolgreiche Polymerisation von zwei Ferrocenylacrylat-Derivaten und 4-Ferrocenylbutylmethacrylat durch die RAFT-Polymerisation. Im Falle von 4-Ferrocenylbutylmethacrylat konnten PDIs <1,3 bei einer maximalen Molmasse von 15 kg*mol⁻¹ erreicht werden.¹⁴⁷ Erste Einblicke in die SI-ATRP von FcMA auf einem Indium-Zinn-Oxid-(ITO)-Substrat und die elektrochemische Charakterisierung der gepfropften Polymere wurden von Pyun et al. gegeben.¹⁴⁸ Bevor hier nun PFcMA-gepfropfte Partikel hergestellt wurden, galt zunächst die Homopolymerisation von FcMA via ATRP zu studieren. Diese wurde hinsichtlich Umsatz und Molmassen optimiert, da mit den beschriebenen Literaturverfahren nur niedrige Molmassen und geringe Umsätze erzielt werden konnten.

5.1 Homopolymerisation von FcMA

Für die Untersuchung der FcMA-Homopolymerisation wurde zunächst FcMA **15** in vergleichbaren Ausbeuten wie in der Literatur angegeben durch Veresterung von Ferrocencarbonsäure mit HEMA synthetisiert.¹⁴⁸ Hierfür wurde Ferrocencarbonsäure durch Lithiierung von Ferrocen und anschließende Carboxylierung synthetisiert.¹⁴⁹ Um die optimalen Polymerisationsbedingungen für FcMA bezüglich einer guten Kontrolle über die Molmasse und Polydispersität zu erhalten, wurden zwei unterschiedliche Liganden im ATRP-Prozess untersucht. Die bekannten Polymerisationen via ATRP von FcMA und dem analogen Acrylat-Derivat 2-Acryloyloxyethylferrocenecarboxylat wurden mit Bipyridin als Liganden für die Kupfer-Spezies durchgeführt.¹⁴⁸ Daher wurde zunächst dnbpy als Ligand für die ATRP von FcMA untersucht. Ebenfalls ist PMDETA als effektiver Ligand für die ATRP bekannt. Dieser scheint noch aktivere Kupfer-Komplexe für die ATRP zu bilden.⁹² Im Zuge dieser Arbeit wurde deshalb auch PMDETA als Ligand für die Polymerisation von FcMA getestet. Die Reaktionen wurden in Anisol bei einer Temperatur von 90 °C und einem angestrebten Polymerisationsgrad von $P_n=300$ mit unterschiedlichen Mengen an Kupfer-Katalysator durchgeführt. Die Homopolymerisation wurde mit der GPC verfolgt. Für die Analyse der Polymerketten wurden der Reaktionsmischung zu verschiedenen Reaktionszeiten Proben entnommen, diese analog Kap. 3.3 vom Katalysator befreit und mit der GPC analysiert.

Die Bestimmung der Molmassen von Ferrocen-haltigen Polymeren durch relative Methoden, wie beispielsweise GPC-Messungen gegen PS-Standards, ist in einigen Fällen nicht geeignet und führt zu einer großen Diskrepanz zu den tatsächlichen Molmassen.¹⁵⁰⁻¹⁵² Die hydrodynamischen Volumen von PFcMA und PS in THF sollten sich dabei stark unterscheiden. Aus diesem Grund wurden die absoluten Mol-

massen durch mit einer statischen Vielwinkel-Lichtstreuung (eng.: Multi Angle Laser Light Scattering; MALLS) gekoppelten GPC bestimmt. Hierfür wurde zunächst das in dieser Arbeit erstmals beschriebene Brechungsindexinkrement dn/dc von PFcMA zu 0,168 in THF bestimmt. Die Ergebnisse der Molmassenbestimmung mit konventioneller GPC und GPC-MALLS sind in Tabelle 5.1 vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 5.1: Vergleich der Werte für die PFcMA-Molmassen, bestimmt durch konventionelle GPC-Messungen mit PS-Standards und aus GPC-MALLS Messungen. a) Molmassen durch GPC-Messungen (PS-Standards, THF) erhalten; b) Molmassen durch GPC-MALLS Messungen mit dem Brechungsindexinkrement dn/dc von 0,168 in THF erhalten.

M_w^a [kg mol ⁻¹]	M_w^b [kg mol ⁻¹]	PDI ^a	PDI ^b
7.4	13.7	1.24	1.42
9.3	18.4	1.20	1.28
11.7	25.3	1.15	1.12
12.7	26.7	1.14	1.13
16	33.6	1.10	1.09
18	38.1	1.09	1.09
18.7	44	1.16	1.10
38.4	91.9	1.19	1.25
45.5	127.3	1.24	1.29
47	130.1	1.27	1.31

Aus Tabelle 5.1 wird deutlich, dass schon bei niedrigen Molmassen des PFcMA hohe Abweichungen von mehr als 50% zwischen klassischer GPC und GPC-MALLS zu beobachten sind. Die relative Molmasse des PFcMA aus GPC-Messungen (gegen PS-Standards) ist immer kleiner als die absolute Molmasse, bestimmt via GPC-MALLS. Dies ist zum einen vermutlich durch ein wesentlich kleineres hydrodynamisches Volumen und des Weiteren durch die hohe Molmasse der Wiederholungseinheit zu erklären.

Die Ergebnisse der zeitabhängigen GPC-MALLS-Analysen sowie die Umsatz/Zeit-Verläufe sind in Abbildung 5.2 aufgeführt.

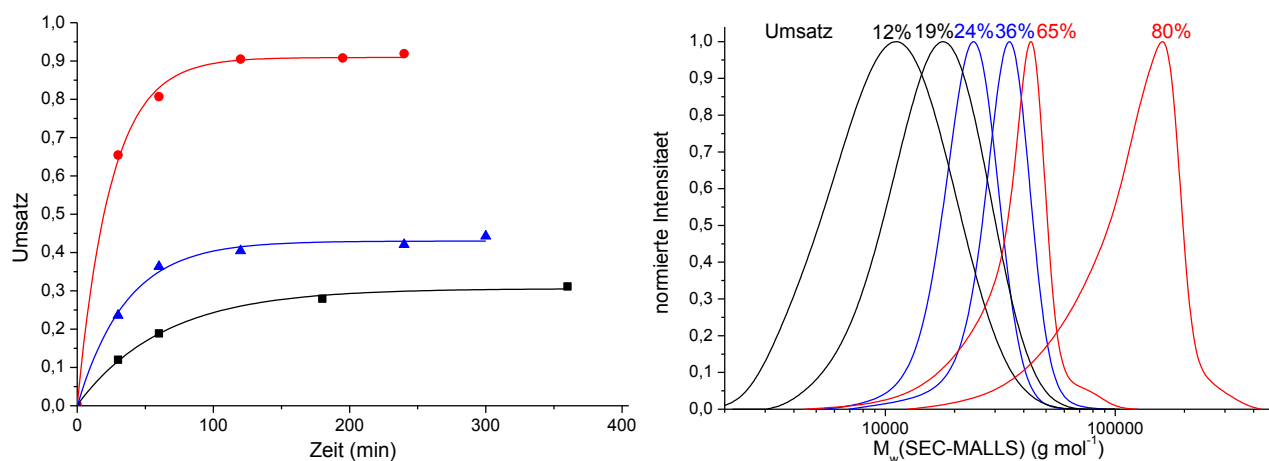


Abbildung 5.2: Umsatz- und Molmassen-Untersuchungen zur Homopolymerisation von FcMA $P_n=300$ (Schwarz: dnbpy als Ligand, Blau: 1 eq. $[Cu^I(PMDETA)]Cl$, Rot: 5 eq. $[Cu^I(PMDETA)]Cl$).

Die Ergebnisse der Umsatz- und Molmassenverteilungs-Analyse für die ATRP von FcMA mit einem Äquivalent Kupfer-dnbpy-Katalysator (schwarze Kurve) bzw. Kupfer-PMDETA-Katalysator (blaue Kurve) sowie mit fünf Äquivalenten $[Cu^I(PMDETA)]Cl$ (rote Kurve) sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Im Allgemeinen liefern Bipyridine für Methacrylate hohe Umsätze bei guter Reaktionskontrolle und folglich eng verteilte hochmolekulare Polymere. Dies gilt allerdings nicht für FcMA, denn der Monomerumsatz betrug nur 31% nach 360 min, woraus auch eine geringe Molmasse von 33 kg mol^{-1} folgt (Abbildung 5.2 links schwarze Kurve). Auch bei Verlängerung der Reaktionszeit um weitere 13 Stunden konnte kein höherer Monomerumsatz beobachtet werden. Verglichen mit den Ergebnissen aus der Literatur, welche mit dnbpy als Ligand erzielt wurden, konnte die Molmasse des PFcMA durch die Verwendung von PMDETA als Ligand um den Faktor 2 erhöht werden. GPC-Messungen ergaben eine enge Molmassenverteilung für PFcMA und eine gute Reaktionskontrolle ($PDI = 1,10$). Allerdings wurde immer noch ein relativ niedriger Monomer-Umsatz von ca. 50% nach der gleichen Reaktionszeit erzielt (Abbildung 5.2 blaue Linie). Eine enorme Verbesserung der ATRP von FcMA konnte durch Zugabe eines fünffachen Überschuss an Kupfer-Komplex erreicht werden (Abbildung 5.2 rote Linie). Es scheint, dass die Aktivität des Kupfer-PMDETA Komplexes während der Umsetzung durch Nebenreaktionen des Komplexes abnimmt. Durch einen Überschuss an Aktivator konnten bei fast vollständigem Umsatz des Monomeren (91%) (rote Linien in Abbildung 5.2) sehr hohe Molmassen des PFcMA ($M_w = 130 \text{ kg mol}^{-1}$) unter gleichzeitiger Reaktionskontrolle ($PDI = 1,27$) erreicht werden.

Mit dem hier beschriebenen Verfahren der ATRP von FcMA konnten wesentlich höhere Molmassen ($M_w = 130 \text{ kg mol}^{-1}$) erzielt werden als mit den literaturbekannten Verfahren. Dies bestätigte sich auch durch DSC-Analysen (Abb. 5.4), die im Vergleich zur Literatur ($T_g = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) eine deutlich höhere Glasstufe von $T_g = 97 \text{ }^\circ\text{C}$ aufzeigten.¹⁴⁶

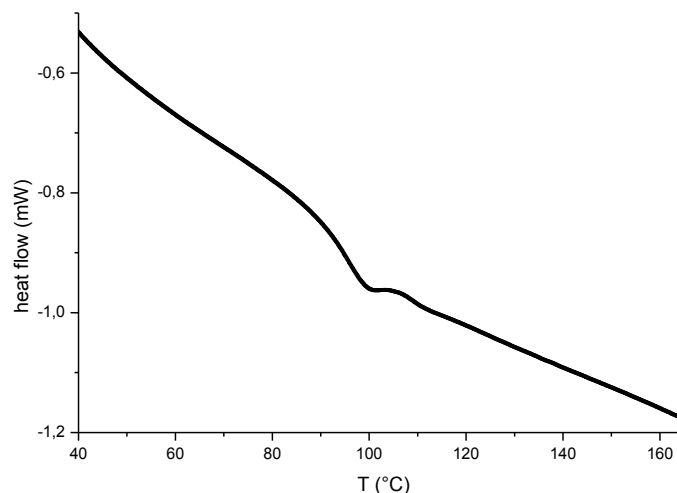


Abbildung 5.3: DSC-Diagramm von PFcMA Homopolymer mit einer Molmasse von 130 kg mol^{-1} . Die Glasübergangstemperatur konnte auf $97 \text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt werden (zweiter Lauf, 10 K min^{-1} Heizrate).

Abbildung 5.4 zeigt die kinetischen Untersuchungen der Homopolymerisationen von FcMA via ATRP mit einem Äquivalent Kupfer-dnbpy-Katalysator (schwarze Rechtecke) bzw. Kupfer-PMDETA-Katalysator (blaue Rechtecke) sowie mit fünf Äquivalenten $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})]\text{Cl}$ (rote Rechtecke). Analog zu den zuvor gezeigten Umsatz/Zeit-Kurven ist hier eine leichte Beschleunigung der Reaktion durch die Verwendung von einem Äquivalent PMDETA-Kupfer-Komplex (blaue Rechtecke) gegenüber einem Äquivalent dnbpy-Kupfer-Komplex (schwarze Rechtecke) zu erkennen. Darüber hinaus zeigt die Verwendung von fünf Äquivalenten PMDETA-Kupfer-Komplex (rote Rechtecke) eine wesentliche Beschleunigung der Polymerisation. Alle drei Verläufe weisen ein Abflachen der Reaktionsgeschwindigkeit nach ca. 100 min auf, was auf Nebenreaktionen hindeutet. Daher scheint eine fünffache Menge an PMDETA-Kupfer-Komplex notwendig zu sein, um die Reaktion soweit zu beschleunigen, dass mögliche Nebenreaktionen erst in einem späteren Stadium der Polymerisation (etwa nach 100 min) eine Auswirkung zeigen.

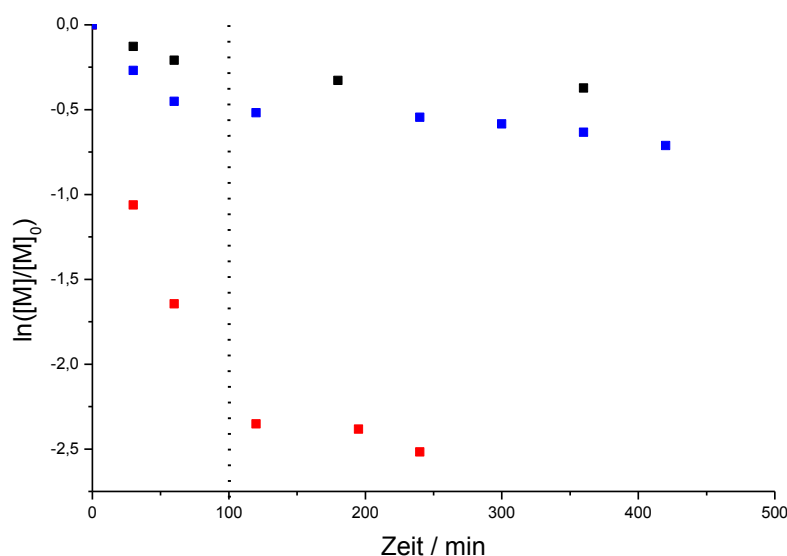


Abbildung 5.4: Kinetische Untersuchungen zur Homopolymerisation von FcMA $P_n=300$ (Schwarz: dnbpy als Ligand, blau: 1 eq. $[Cu^I(PMDETA)]Cl$, rot: 5 eq. $[Cu^I(PMDETA)]Cl$).

5.2 Pfropfung von FcMA

Nach der erfolgreichen Homopolymerisation von FcMA mit der ATRP sollten nun PFcMA-Bürsten mit dem in Kap. 4.2 erarbeiteten Verfahren der SI-ATRP auf PS-Partikel gepfropft werden. In diesem Fall wurde analog der Funktionalisierung von PS-Partikeln mit ATRP-Initiatoren aus Kap. 3.3 das Styrol zu ATRP-Inimer Verhältnis so gewählt, dass nur eine dünne Initiator-Schale aufgebracht wurde. Zum Vergleich wurden drei Chargen an funktionalisierten PS-Partikeln hergestellt, die jeweils eine unterschiedliche Initiatorkonzentration von 0.11 (Ansatz PFcMA1), 0.03 (Ansatz PFcMA2) und 0.01 $mmol \cdot g^{-1}$ (Ansatz PFcMA3) in der Schale trugen. Diese Werte entsprachen einer theoretischen Pfropfdichte von 1.18, 0.31 und 0.11 nm^{-2} bei einer durchschnittlichen Partikelgröße von 95 nm. Mit diesen Werten der Pfropfdichten und der Annahme, dass alle Initiator-Moleküle für eine SI-ATRP Initiierung verfügbar sind, sollten die gepfropften Polymere von einem „mushroom“ Regime über das „semi-dilute polymer brush“ Regime bis hin zur stark gestreckten Kettenkonformation im „concentrated polymer brush“ Regime vorliegen. Wie zuvor wurde die wässrige Partikel-Dispersion in Anisol überführt, um eine SI-ATRP in kontrollierter Weise und ohne Fällung des Polymers während der Reaktion sicherzustellen. Die SI-ATRP von FcMA auf PS-Partikeln wurde unter den gleichen Bedingungen wie die Homopolymerisation von FcMA durch Zugabe eines fünffachen Überschusses von $[Cu^I(PMDETA)]Cl$ bezüglich Initiator durchgeführt. Ohno et al. konnten für die SI-ATRP von Methylmethacrylat auf der Oberfläche von funktionalisierten Silica-Nanopartikeln zeigen, dass die Molmassen der Oberflächen-gebundenen

Polymere und die der freien Polymeren nahezu identisch sind, und dies sogar für höhere Pfropfdichten.⁴⁶ Aus diesem Grund wurde zusätzlicher Initiator zu der Dispersion gegeben, um Informationen über die Molmasse der gepfropften Ketten durch einen Vergleich mit den in Lösung gebildeten Ketten zu erhalten. Das freie Polymer wurde durch Ultrazentrifugation von den gepfropften Partikeln getrennt und entsprechend über GPC-MALLS-Messungen charakterisiert. Abbildung 5.5 zeigt den direkten Vergleich der Molmassen und der Polydispersitäten aus der GPC-Analyse für zwei verschiedene Pfropfdichten des Initiators (Ansatz PFcMA 1 links und PFcMA3 rechts).

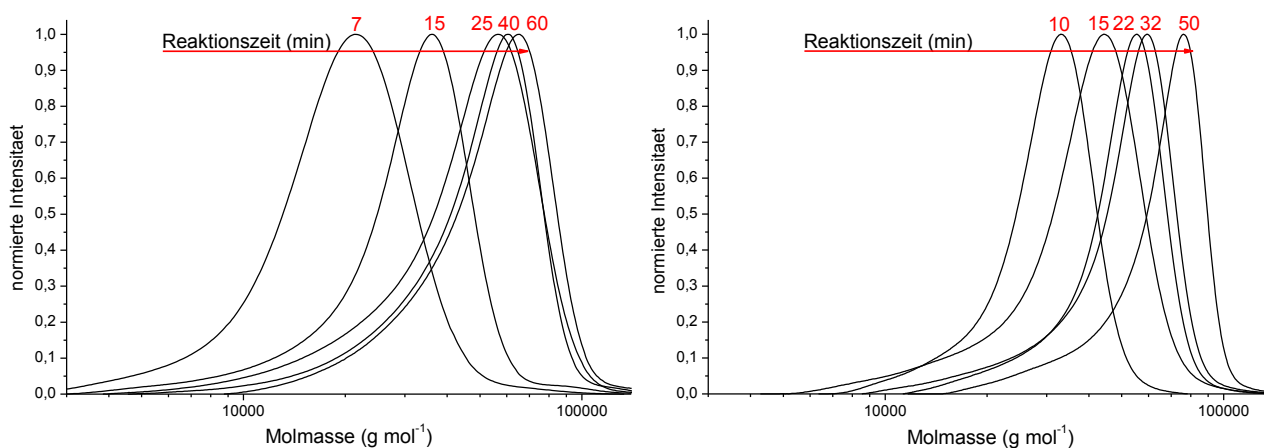


Abbildung 5.5: Vergleich von GPC-MALLS Messungen der entnommenen Proben aus der SI-ATRP von FcMA mit einem $P_n=300$ und 5 eq. $[Cu^I(PMDETA)]Cl$ links mit einer hohen Pfropfdichte (PFcMA1) und rechts mit niedriger Pfropfdichte (PFcMA3).

Aufgrund der geringen Polydispersität der gebildeten Ketten ($PDI < 1,3$) kann von einer kontrollierten Polymerisation ausgegangen werden. Der Erfolg der Pfropfung wurde wiederum mit TEM untersucht. Abb. 6.9 zeigt TEM-Aufnahmen von PS-Partikeln ($d = 50$ nm) vor und nach der SI-ATRP von FcMA.

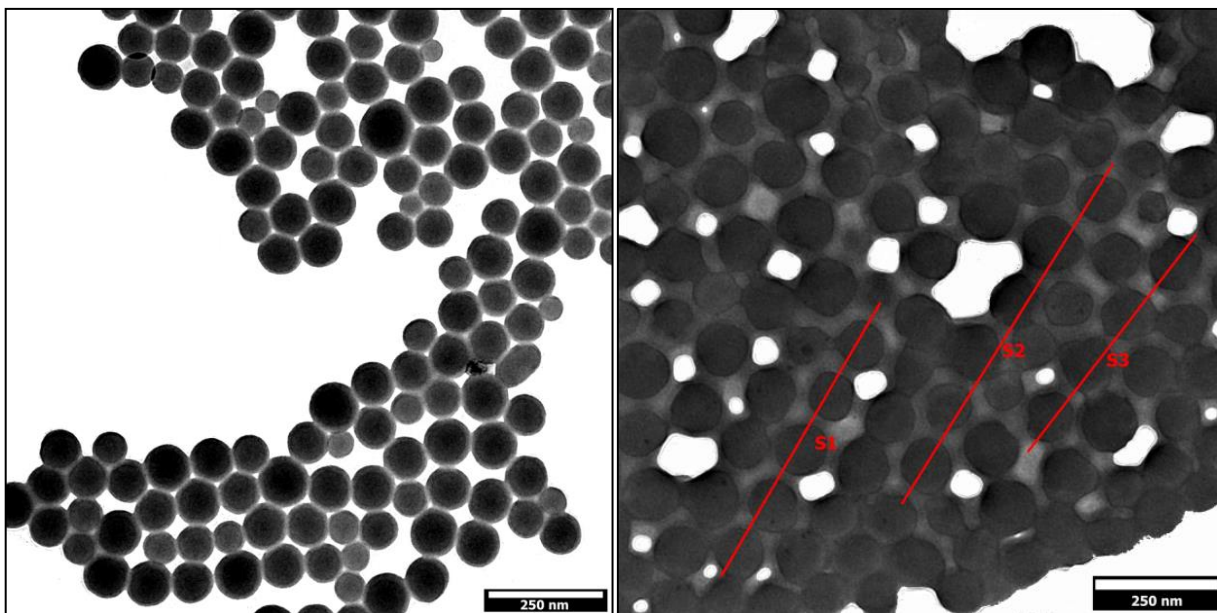


Abbildung 5.6: TEM-Bilder der reinen PS-Partikel (links) und einer exemplarischen Charge an PFCMA-gepfropften Partikeln (rechts).

Wie auf der TEM-Aufnahme in Abb. 6.12 rechts zu erkennen, neigten die Partikel nach Aufpolymerisieren der Schalenketten wieder zur Filmbildung, was die erfolgreiche Pfropfung von PFCMA-Ketten mit der SI-ATRP belegt. Für die Bestimmung des Partikeldurchmessers nach der Pfropfung wurde eine Grauwert-Analyse (Abbildung 5.7) entlang der in Abb. 7.6 (rechts) eingezeichneten roten Linien durchgeführt. Die Grauwertanalyse zeigt, dass sich der Durchmesser der Kernpartikel nach der Pfropfung mit PFCMA nicht verändert hat. Die interpartikulären Abstände betragen in etwa 25 nm, was einer Schalendicke von ca. 12,5 nm im trockenen Zustand entspricht. Dies belegt die erfolgreiche Pfropfung mit langen PFCMA-Bürsten. Eine Quantifizierung der gepfropften PFCMA-Ketten mit GPC und TEM, wie in Kapitel 4.3.1 zur Pfropfung von PS via SI-NMRP beschrieben, war nicht möglich. Da zur Berechnung der Pfropfdichte über die Schalendicke und Molmasse des gepfropften Polymeren die Bulk-Dichte einbezogen werden muss, welche für das PFCMA nicht beschrieben ist. Daher wurden andere Methoden zur Bestimmung der Pfropfdichte herangezogen, die nachfolgend beschrieben werden.

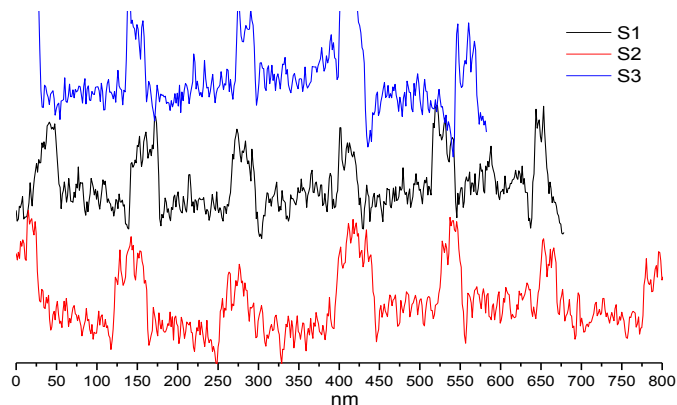


Abbildung 5.7: Grauwert-Analyse von PFcMA-gepfropften Partikeln (PFcMA2) entlang der roten Linien im rechten TEM-Bild in Abbildung 5.6 .

5.3 Bestimmung der Pfropfdichte von PFcMA-Ketten auf PS-Partikeln

Die Bestimmung des Anteils an gepfropftem PFcMA gelang mit zwei verschiedenen Methoden. Als erstes Verfahren wurde die UV/Vis-Spektroskopie zur Analyse der charakteristischen Absorption der Ferroceneinheit angewendet. Als zweites Verfahren wurde die TGA herangezogen, die als allgemein anerkannte Methode zur Quantifizierung von Oberflächen-gebundenen Initiatoren oder Polymeren gilt. Mit der TGA sollte es außerdem möglich sein, den Eisengehalt der Partikel nach einer vollständigen Verbrennung aller organischen Bestandteile zu ermitteln. In dieser Arbeit stellte sich heraus, dass sich beide Methoden zur Charakterisierung der PFcMA-gepfropften PS-Partikeln eignen. Für UV/Vis-Messungen an den heterogenen Partikeldispersionen mussten die Partikel wieder in ein isorefraktives Medium überführt werden. Im Falle der vernetzten PS-Partikel bewährte sich das Verfahren aus Kap. 3.4, bei dem 2-Ethyl-naphthalin als Dispersionsmittel eingesetzt wird.¹³⁵ Die UV/Vis-Absorptionsmessungen wurden deshalb analog Kap. 3.4 durchgeführt. Für eine quantitative UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung der Partikeldispersionen wurde zunächst der Extinktionskoeffizient von FcMA-Lösungen in 2-Ethyl-naphthalin bestimmt. UV/vis-Spektren von Lösungen unterschiedlicher Konzentration sowie der von drei verschiedenen PFcMA-gepfropften Partikelsorten werden in Abb. 5.3 gezeigt (PFcMA1D mit 47 kg/mol und $C_{\text{Initiator}} = 0.11 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; PFcMA2D mit 69 kg/mol und $C_{\text{Initiator}} = 0.03 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$; PFcMA3B mit 41 kg/mol und $C_{\text{Initiator}} = 0.01 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$). Der Extinktionskoeffizient ϵ des FcMA-Monomers und des PFcMA-Polymeren wurde in 2-Ethyl-naphthalin bestimmt. Mit der Extinktion bei 425 nm wurde die PFcMA-Konzentration kalibriert.

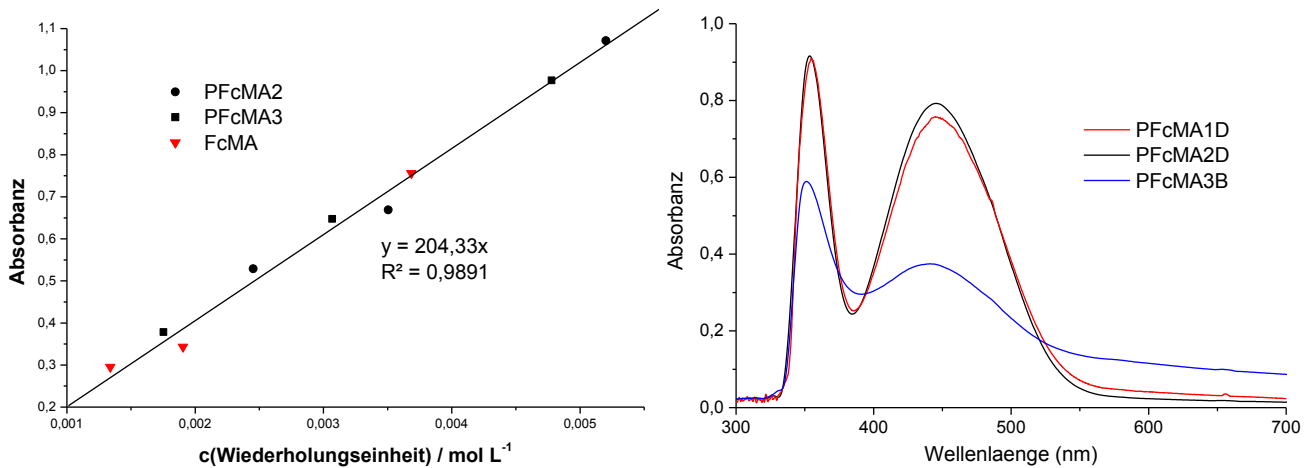


Abbildung 5.8: Bestimmung des Extinktionskoeffizienten von FcMA-Monomer und FcMA-Polymer (links); Beispielhafte UV/Vis-Spektren von PFcMA-gepfropften PS-Partikeln mit unterschiedlichen Pfropfdichten (rechts).

In den UV/Vis-Absorptionsspektren konnte keine durch Partikelstreuung hervorgerufener Heterogenität beobachtet werden. Aus der Auftragung der Absorbanz gegen die Konzentration von FcMA und PFcMA konnte jeweils der gleiche Extinktionskoeffizient von $204 \text{ L mmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ermittelt werden. Basierend auf diesem Wert wurde die Konzentration an gepfropften Ferrocen-Wiederholungseinheiten in 2-Ethyl-naphthalin aus den UV/Vis-Spektren der PFcMA-gepfropften PS-Partikel bestimmt. Der Massenanteil an gepfropftem PFcMA auf der Partikeloberfläche $w_{\text{gepfropft}}$ korreliert direkt mit der Intensität des UV/Vis-Signals. Wenn also der Massenanteil der gepfropften Partikel in der Dispersion $c_{\text{Disp.}}$ bekannt ist, kann der Massenanteil an PFcMA aus diesem Wert berechnet werden. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Molmassen des gepfropften PFcMA direkt mit den Molmassen von frei in Lösung gebildeten PFcMA korrelieren und für alle Ketten eine gleiche Pfropfwahrscheinlichkeit gilt. Die Konzentration an Polymer $c_{\text{Poly.}}$ ist als Stoffmenge an gepfropften PFcMA pro Masse an Kernpartikel angegeben und kann nach Gleichung (5.1) berechnet werden.

$$c_{\text{Poly.}} = \frac{m_{\text{gepfropft}}}{m_{\text{Partikel}}} \cdot \frac{1}{M_n} [\text{mol g}^{-1}] , \quad (5.1)$$

Dabei sind $m_{\text{gepfropft}}$ die Masse des gepfropften Polymers und m_{Partikel} die Masse an Partikeln vor der Pfropfung. Diese Massen hängen über den Massenanteil an gepfropften PFcMA $w_{\text{gepfropft}}$ durch Gleichung (5.2) zusammen.

$$w_{\text{gepfropft}} = \frac{m_{\text{gepfropft}}}{(m_{\text{gepfropft}} + m_{\text{Partikel}})} = \frac{\frac{E \cdot M_{\text{FcMA}}}{\epsilon \cdot d_{\text{Küv}}}}{c_{\text{Disp.}}} \quad (5.2)$$

Hieraus ergibt sich die Ppropfdichte an PFcMA analog der Bestimmung der Initiator-Konzentration aus Kap. 3.3 nach Gleichung (3.1). In Tabelle 5.2 sind die Ergebnisse der UV/Vis-Analysen der drei verschiedenen Ansätze (PFcMA1-PFcMA3) mit verschiedenen theoretisch erzielbaren Ppropfdichten dargestellt und direkt mit TGA-Ergebnissen verglichen, die nachfolgend noch näher erläutert werden.

Tabelle 5.2: Vergleich der berechneten Oberflächen-gebundenen Initiatorkonzentration und der Konzentration der Oberflächen-gebundenen PFcMA-Ketten bestimmt durch UV/Vis-Spektroskopie und TGA. a) Ppropfdichte und PFcMA Konzentration durch UV/Vis-Messungen bestimmt, b) Ppropfdichte und PFcMA Konzentration durch TGA bestimmt.

Ansatz	M_w [kg mol ⁻¹]	$w_{\text{gepfropft}}^a$	$w_{\text{gepfropft}}^b$	$c_{\text{Initiator}}$ [mmol g ⁻¹]	$c_{\text{Poly.}}$ [mmol g ⁻¹] ^a	$c_{\text{Poly.}}$ [mmol g ⁻¹] ^b	Theore- tische Ppropf- dichte [nm ⁻²]	Ppropf- dichte [nm ⁻²] ^a	Ppropf- dichte [nm ⁻²] ^b
PFcMA1	46.9	50%	50%	0.11	0.021	0.021	1.18	0.21	0.22
PFcMA2	69.0	55%	59%	0.029	0.018	0.020	0.31	0.18	0.21
PFcMA3	59.2	24%	25%	0.01	0.005	0.006	0.11	0.05	0.06

Aus den Ergebnissen der UV/Vis-Analysen wird deutlich, dass die erzielten Ppropfdichten aller Proben unter den Erwartungswerten liegen. Es liegt nahe, dass ein gewisser Anteil der Oberflächen-gebundenen ATRP-Initiatoren tiefer in der Schale eingebaut ist und somit nicht für die Initiierung von FcMA aufgrund des sterischen Anspruchs des Monomers erreichbar ist. Die größte Abweichung vom Erwartungswert war bei Ansatz PFcMA1 - dem Ansatz mit der höchsten berechneten Ppropfdichte - zu beobachten. Obwohl die theoretisch erzielbare Ppropfdichte bei 1.18 nm⁻² liegt, konnte lediglich eine Ppropfdichte von 0.21 nm⁻² erhalten werden. In Studien an Oberflächen-gepfropften PMMA-Bürsten auf SiO₂-Partikeln sind deutlich höher Ppropfdichten bis zu 0.8 nm⁻² erzielt worden.¹⁰⁶ Die niedrigeren Ppropfdichten können auf den sterischen Anspruch der Ferrocen-Wiederholungseinheit in PFcMA zurückgeführt werden, sodass mit einer Ppropfdichte von 0.21 nm⁻² bereits das Maximum erreicht sein könnte. Unter der Annahme dieser maximal erzielbaren Ppropfdichte und der Berücksichtigung des sterischen Anspruchs müssten also hier bereits PFcMA-Bürsten vorliegen. Dies sollte durch DLS-Messungen bewiesen werden, die im nachfolgenden Kapitel (Kap. 5.4) gezeigt werden.

Um die durch UV/Vis-Messungen bestimmten Pfropfdichten zu validieren, wurden zum Vergleich TGA-Analysen der PFcMA-gepfropften Partikel bei Temperaturen von Umgebungstemperatur bis 700 °C und einer Heizrate von 10 k/min durchgeführt. In Abbildung 5.9 sind die Thermogramme von drei verschiedenen Proben (PFcMA1-PFcMA3) mit unterschiedlichen Pfropfdichten und PFcMA-Homopolymer direkt verglichen.

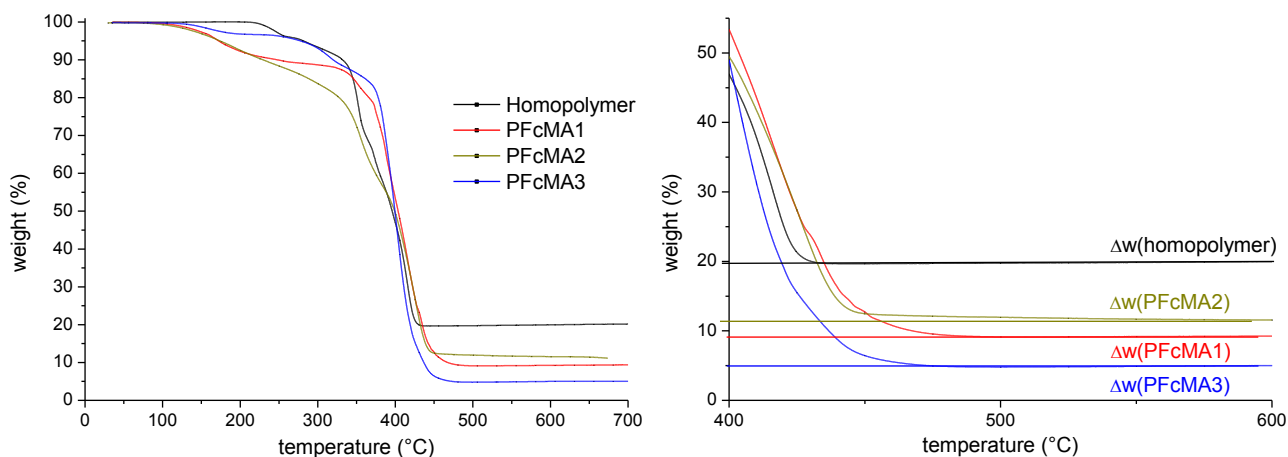


Abbildung 5.9: TGA des PFcMA Homopolymer und drei verschiedene PFcMA Proben mit unterschiedlichen Pfropfdichten auf PS-Partikeln (links Übersicht, rechten Vergrößerung der Temperaturbereich von 400 °C bis 600 °C).

Nach der vollständigen Verbrennung aller organischen Bestandteile ergab sich für das PFcMA-Homopolymer aus der verbleibenden Masse Δw eine keramische Ausbeute von 20 wt%. Analysen des verbleibenden Materials ergaben, dass es aus drei verschiedenen Eisenoxiden besteht. Die Analyse der Zusammensetzung und die speziellen Eigenschaften der kalzinierten Partikel werden in Kapitel 5.6 beschrieben. Aus Abb. 5.9 wird deutlich, dass die verbleibenden Massen Δw aufgrund der unterschiedlichen Mengen von Ferrocen auf der Partikeloberfläche der verschiedenen Proben stark variieren. Zur Kontrolle wurden ungepfropfte PS-Partikel mit der TGA untersucht. Diese verbrannten in diesem Temperaturbereich vollständig. Daher ergibt sich der Anteil an Oberflächen-gebundenen PFcMA $w_{\text{gepfropft}}$ direkt aus dem Verhältnis zwischen der Restmasse an Eisenoxid Δw der gepfropften Partikel und der Restmasse Δw des PFcMA-Homopolymeren. Analog der Bestimmung über die UV/Vis-Spektroskopie können sowohl die Konzentrationen an Oberflächen-gebundenen PFcMA als auch die Pfropfdichte der PFcMA-Bürsten berechnet werden, die ebenfalls in Tabelle 5.2 aufgeführt sind. Die Ergebnisse aus UV/Vis- und TGA-Analysen zeigen eine beeindruckende Übereinstimmung. Dies belegt, dass sich beide Methoden für die Analyse der Pfropfdichten von PFcMA-gepfropften PS-Partikeln eignen und dass die

Pfropfdichte durch die erarbeitete Funktionalisierung mit ATRP-Initiatoren gezielt vorgegeben werden kann.

5.4 Bestimmung des Skalierungsverhaltens von PFcMA gepfropften PS-Partikeln via DLS

Nach der erfolgreichen Synthese und Charakterisierung von PFcMA-Bürsten auf PS-Partikeln sollte nun das Skalierungsverhalten der Bürsten auf den Partikeloberflächen mit der DLS untersucht werden. Die DLS-Messungen wurden analog zu den Analysen des Skalierungsverhaltens von PS-gepfropften PS-Partikeln aus Kap. 4.3.4 durchgeführt. Hierzu wurden die Proben der Ansätze PFcMA1 und PFcMA3 verwendet, die dem Reaktionsgemisch zu verschiedene Reaktionszeiten entnommen wurden. Alle Proben wurden sowohl in THF als auch in Methylenchlorid gemessen, die beide gute Lösungseigenschaften für die PFcMA-Ketten zeigen. Für die Bestimmung der PFcMA-Schalendicke in Abhängigkeit der Molmasse der gepfropften Ketten wurde R_h der reinen Partikel und der gepfropften Partikel bestimmt und hieraus wiederum die Differenz als die Schalendicke ΔR_h angenommen. In Abbildung 5.10 sind die ermittelten Schichtdicken in Abhängigkeit der Molmasse gezeigt.

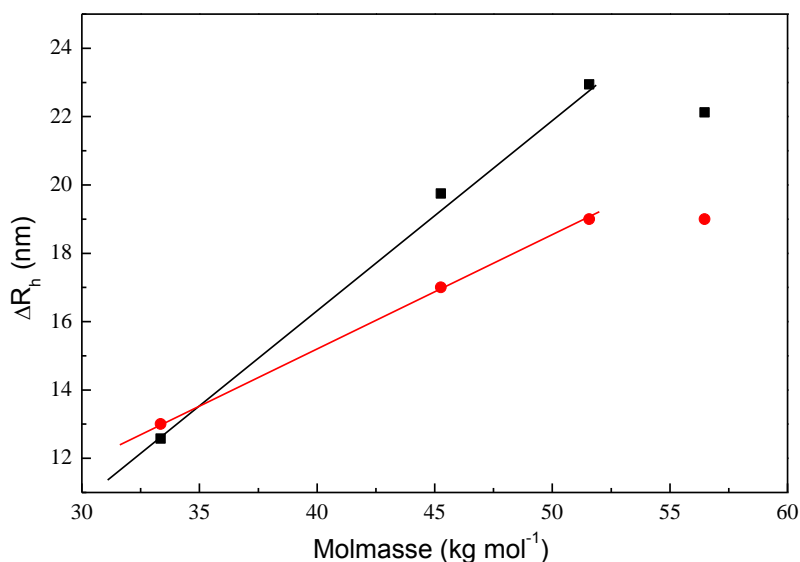


Abbildung 5.10: Abhängigkeit der Schalendicke von gepfropften PFcMA-Ketten von deren Molmasse (Ansatz PFcMA1) als Dispersion in THF (rot) und Dispersion in Methylenchlorid (schwarz).

In den Auftragungen in Abb. 5.10 ist bis zu einer Molmasse von $M_w \sim 50 \text{ kg mol}^{-1}$ eindeutig der lineare Zusammenhang zwischen der Schalendicke und der Molmasse der gepfropften PFcMA-Ketten zu erkennen. In beiden Lösungsmitteln konnte eine lineare Beziehung von R_h mit zunehmender Molmasse

beobachtet werden (Ansatz PFcMA1). Jedoch ist in Methylenchlorid der Durchmesser und der Anstieg der Schichtdicke mit der Molmasse etwas höher als in THF, was auf die schlechtere Löslichkeit von PFcMA in THF hindeutet. Die Ergebnisse der DLS-Messungen sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

Tabelle 5.3: DLS-Messungen von Partikeln mit hoher (PFcMA1) und niedriger (PFcMA3) Pfropfdichten in zwei verschiedenen Lösungsmitteln.

Entry	M_w [kg mol ⁻¹]	$R_h(\text{THF})^a$ [nm]	$R_h(\text{CH}_2\text{Cl}_2)^a$ [nm]
PS Partikel (ungepfropft)	-	73	75
PFcMA1A	33.4	86	88
PFcMA1B	45.3	90	95
PFcMA1C	51.6	92	98
PFcMA1D	56.5	92	98
PFcMA3D	66.6	78	-

a) experimentelle Fehler sind kleiner als 1 nm.

Auf Grundlage der DLS Messungen lassen sich zwei verschiedene Fälle unterscheiden: Zunächst konnte für die Partikel mit geringer Pfropfdichte an PFcMA (Ansatz PFcMA3) trotz relativ hoher Molmasse von etwa 59 kg mol⁻¹ nur ein geringer Anstieg des hydrodynamischen Volumens im Vergleich zu den reinen Partikeln beobachtet werden. Andererseits zeigen die PS-Partikel mit hoher Pfropfdichte (Ansatz PFcMA1) eine starke Abhängigkeit der Schalendicke von der Molmasse von PFcMA. Der Unterschied lässt sich auf die unterschiedliche Konformation des PFcMA auf der gekrümmten Oberfläche der PS-Partikel zurückführen. Polymerketten mit einer niedrigeren Pfropfdichte sind in der Lage, über die freie Fläche der PS-Partikels in einer „mush-room“ Struktur vorzuliegen.¹⁰⁶ Das hydrodynamische Volumen wird im Vergleich zu einer Bürsten-Struktur daher nicht so stark beeinflusst. Im Falle hoher Pfropfdichten werden die Ketten jedoch gezwungen, sich senkrecht zu der Partikeloberfläche zu strecken. Dies führt zu einer linearen Beziehung zwischen der Schalendicke und der Molmasse der gepfropften PFcMA-Ketten. Darüber hinaus zeigen die DLS-Analysen ab einer Molmasse von etwa 50 kg mol⁻¹ keine weitere Erhöhung des R_h . Dies deutet auf eine Strukturänderung aus einem „concentrated polymer brush“-Regime in ein „semi-dilute polymer brush“-Regime ab einem bestimmten Abstand der Polymer-Kette zu der gekrümmten Partikeloberfläche hin.

5.5 Die Redox-Responsivität von PFcMA-gepfropften PS-Partikeln

Nach der erfolgreichen Synthese von PFcMA-gepfropften PS-Partikeln mit den in dieser Arbeit entwickelten Verfahren der SI-ATRP und der vollständigen Charakterisierung der Bürsten mit GPC, UV/Vis-Spektroskopie und DLS sollte die Schaltbarkeit dieser neuartigen redox-responsiven Partikel untersucht werden.

Abbildung 5.11 verdeutlicht den reversiblen Schaltvorgang dieses Systems, bei dem es zur Aufweitung der funktionellen Schale durch die Oxidation des neutralen Ferrocens zum geladenen Ferrocenium kommt. Durch die Einführung von Ladungen in das Polymer wird ein Polyelektrolyt erzeugt und somit eine Schaltung von Hydrophob zu Hydrophil erreicht. Hierdurch ist neben der Aufweitung der PFcMA-Schale durch dessen Oxidation ebenfalls eine Veränderung der Lösungseigenschaften für die geschalteten Partikel zu erwarten.

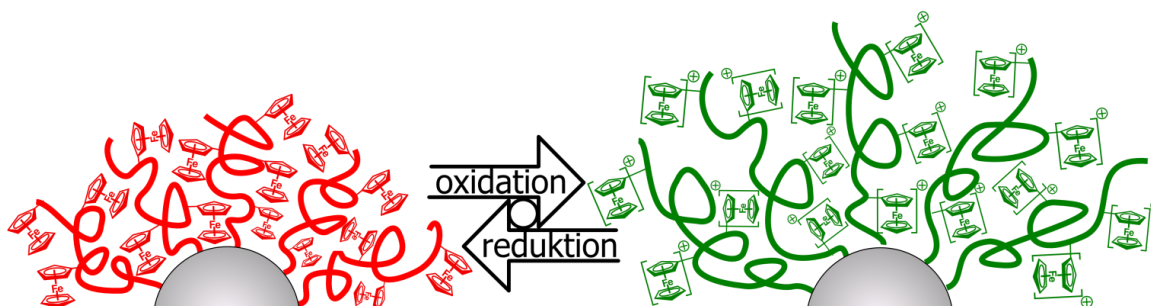


Abbildung 5.11: Schema zur Erhöhung der Schalendicke nach Oxidation der Ferroceneinheit durch den Polyelektrolyt-Effekt.

Das Redox-Ansprechverhalten wurde zunächst mit der Cyclovoltammetrie (CV) untersucht, um Informationen über die Reversibilität der Oxidations-/Reduktions-Zyklen der PFcMA-Schale zu erhalten. Diese Information ist entscheidend für Anwendungen als Redox-aktive Materialien. Zum Vergleich wurde außerdem PFcMA-Homopolymer mit der CV untersucht. Dabei traten jedoch Probleme auf: Entweder war die reduzierte Form (z. B. in THF) oder die oxidierte Form des Polymers (z. B. in Acetonitril) in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich. Es konnte kein Lösungsmittel gefunden werden, in dem beide Polymerformen gut löslich waren. Bei CV-Messungen in THF führte die Absorption von ausgefallenem Polymer beispielsweise zur Bildung eines Filmes von PFcMA^+ auf der Elektrodenoberfläche und somit zur Verfälschung der Messergebnisse. Exakte CV-Messungen konnten erst in Acetonitril durch die Verwendung eines Filmes aus PFcMA auf einem ITO-Substrat durchgeführt werden. Allerdings war bereits nach vier Oxidation-/Reduktion-Zyklen eine dramatische Abnahme der Signalintensität zu beobachten, die mit einer grünlichen Farbänderung des Lösungsmittels einhergeht. Das

PFcMA⁺ löst sich deutlich besser in Acetonitril. Daraus ergibt sich vermutlich der zu beobachtende Materialverlust des abgeschiedenen Films auf dem ITO-Substrat und die gleichzeitige grüne Färbung. Ähnliche Probleme traten auch bei den PFcMA-gepfropften Partikel-Dispersionen in THF auf. Auch hier zeigt die Löslichkeit der PFcMA-Ketten, die sich in der Dispergierbarkeit der verschiedenen Partikel widerspiegelt, einen starken Einfluss auf die Form der CV-Kurve. Abbildung 5.12 (links) zeigt das Cyclovoltammogramm einer repräsentativen Probe, die in THF vermessen wurde. Auch im Falle der PFcMA-gepfropften PS-Partikel waren exakte CV-Messungen nur möglich, wenn die Partikel zuvor auf einem ITO-Substrat abgeschieden wurden. Erst dann gelangen die CV-Messungen in Acetonitril über mehrere Redox-Zyklen (Abbildung 5.12, rechts).

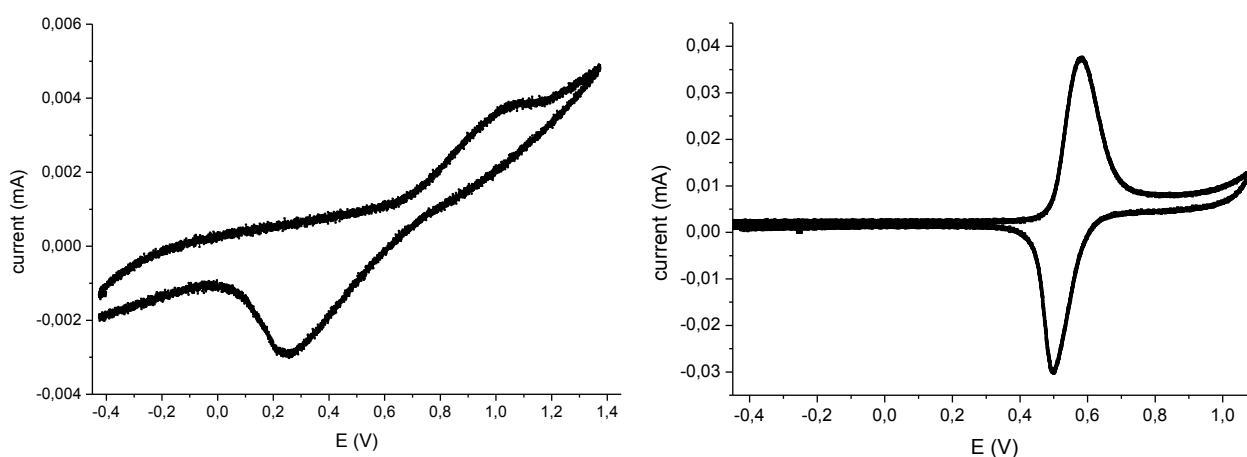


Abbildung 5.12: Cyclovoltammogramme von PFcMA-gepfropften PS-Partikeldispersion in THF (links) und CV-Messung für die redox-reaktive Partikel abgeschieden auf einem ITO-Substrat in Acetonitril (rechts). Die Messungen wurden gegen Fc / Fc⁺ als Standard kalibriert.

Der Erfolg der CV-Experimente beweist die Zugänglichkeit der Ferrocen-Einheiten und die Reversibilität der Oxidations-/Reduktions-Zyklen der Ferrocen-haltigen Polymere auf der Partikeloberfläche. Durch die Oxidation und Reduktion und die damit verbundene Änderung der Löslichkeit sollte sich das Quellverhalten der Bürsten stark ändern. Um den Anstieg der Quellung der PFcMA-Schale nach der Oxidation durch den entstehenden Polyelektrolyteffekt zu analysieren (Abbildung 5.11), wurden wieder DLS-Messungen an oxidierten und reduzierten Partikeln durchgeführt (Abbildung 5.13). Ein direkter Vergleich der Partikeldispersionen mit entweder PFcMA- oder PFcMA⁺-Bürsten ist nur im gleichen Lösungsmittel sinnvoll, um eine Erhöhung von R_h durch eine unterschiedliche Löslichkeit der Schale auszuschließen. Auch hier traten die gleichen Probleme wie bei den CV-Messungen auf, da die Polarität der gepfropften Partikel stark vom jeweiligen Oxidationsgrad abhängen. Dennoch konnten DLS-Messungen erfolgreich sowohl in THF als auch in Methylenchlorid, jedoch nur an relativ kurze PFcMA-

und PFCMA⁺-Bürsten (33 kg mol⁻¹ mit einer Pfropfdichte von 0.21 nm⁻²) in sehr stark verdünnten Dispersionen durchgeführt werden. Die Probe wurde durch den Zusatz einer äquimolaren Menge an Tris(4-bromphenyl)ammoniumyl-hexachloroantimonat oxidiert.¹⁵³ Abbildung 5.13 zeigt die Auftragung des Streuvektors (q^2) in Abhängigkeit der mittleren Relaxationszeit $\langle\tau\rangle^{-1}$ für die Probe PFCMA1A in Methylenchlorid vor (rot) und nach der Oxidation (blau).

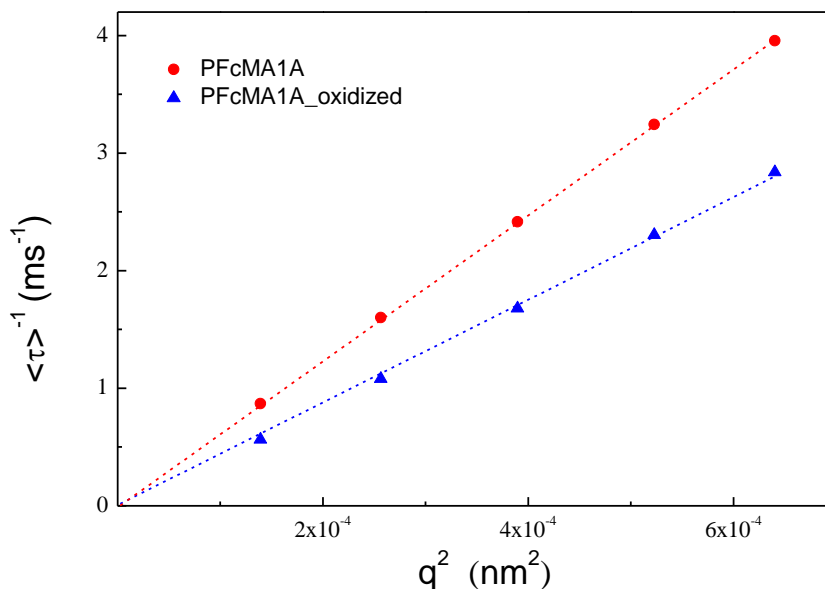


Abbildung 5.13: Streuvektor- (q^2) Abhängigkeit der reziproken mittleren Relaxationszeiten $\langle\tau\rangle^{-1}$ für die Probe PFCMA1A in Methylenchlorid vor (rot) und nach der Oxidation (blau).

Die Streuintensität wurde in einem Bereich des Streuwinkels θ von 50 ° bis 130 ° gemessen. Die Autokorrelationsfunktion der Intensität $g_2(\tau, q)$ wurde somit erhalten. Die Korrelationszeit τ steht mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D über $D = 1/(\tau q^2)$ im Zusammenhang. Durch die Verwendung der Stokes-Einstein-Relation kann ein hydrodynamischer Radius $R_h = k_B T / (6\pi\eta D)$ berechnet werden, wobei k_B , T und η die Boltzmann-Konstante, die absolute Temperatur, und die Viskosität des Lösungsmittels sind.

Nach Oxidation steigt der hydrodynamische Radius R_h in THF von 86 nm auf 110 nm für die oxidierten Partikel, während in Methylenchlorid der R_h von 88 nm auf 112 nm (PFCMA1A) ansteigt. Die Dicke der ursprünglichen PFCMA-Schale von etwa 13 nm verdoppelt sich fast auf 24 nm. Aufgrund der Aufweitung der PFCMA-Schale nach der Oxidation durch den eingeschalteten Polyelektrolyteffekt und den damit einhergehenden größeren hydrodynamischen Radius (wie in Abbildung 5.11 dargestellt) sinkt der Diffusionskoeffizient dramatisch. Alle oxidierten PFCMA⁺-gepfropften Partikel können leicht in

DMSO dispergiert werden. Durch CV-Experimente und DLS-Messungen konnte somit das reversible Ansprechverhalten der PFcMA-gepfropften Partikel bewiesen werden. Durch chemische sowie elektrochemische Oxidation/Reduktion gelang es dabei, die Größe und die Eigenschaften der Partikel wie das Quellverhalten, die Dispergierbarkeit und die Polarität zu schalten. Die reversible Schaltbarkeit dieser neuartigen redox-responsiven Partikel macht dieses System sehr interessant für verschiedenste Anwendungen wie schaltbare Katalyse, schaltbare Oberflächenbenetzung oder auch schaltbare Biocontainer.

5.6 Kalzinierung von PFcMA-gepfropften PS-Partikeln

In Kapitel 5.3 wurde die Pfropfdichte von PFcMA-Bürsten auf PS-Partikeln mit der TGA untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Pyrolyse aller organischen Bestandteile ab einer Temperatur von $\sim 500^\circ\text{C}$ vollständig abgeschlossen ist. Insbesondere bei den Proben mit hoher Pfropfdichte und hohem Molekulargewicht des gepfropften PFcMA verbleibt jedoch ein großer Rückstand von 20 Gew% der Anfangsmasse, der als braunes Pulver anfiel. Im Folgenden wird sich herausstellen, dass es sich bei dem Rückstand um kalzinierte Eisenoxide handelt. Hierbei stellte sich die Frage, in welcher Form das Eisenoxid vorliegt: Als feinverteiltes Pulver aus Eisenoxidnanopartikeln oder als Eisenoxidhohlkugeln.

Beim Tempern der PFcMA-gepfropften PS-Partikel laufen zwei Prozesse gleichzeitig ab: Zum einen wird PS thermisch abgebaut und zum anderen werden die PFcMA-Bürsten kalziniert, wobei eine Phase aus Eisenoxid gebildet wird. Es schien also möglich, dass sich bei der Pyrolyse der PS-Kerne zugleich eine Eisenoxidschale aufbaut, die zunehmend stabiler wird und so nanoskalige Eisenoxid-Partikel generiert werden können (Abbildung 5.14). Dieser Prozess wurde genauer erforscht.

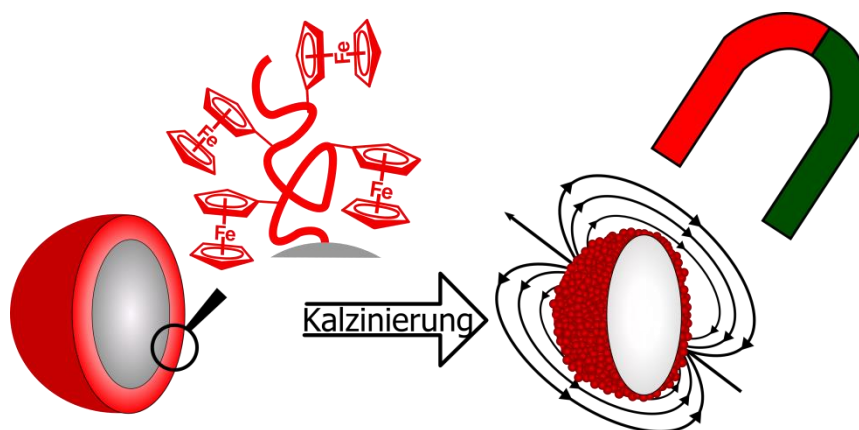


Abbildung 5.14: Schema zur Kalzinierung der PFcMA-gepfropften PS-Partikel zu magnetischen Eisenoxid-Partikeln.

Auf Grundlage der TGA-Analysen aus Kapitel 5.3 wurden die PFcMA-gepfropften PS-Partikel durch isothermes Kalzinieren bei 500 °C unter Luftatmosphäre in einem Muffelofen kalziniert. Um den zeitlichen Verlauf der Kalzinierung zu untersuchen, wurden die Partikel entweder für 30 min (PFcMA2D_30 min) oder für 300 min (PFcMA2D_5h) thermisch behandelt. Diese beiden Proben wurden mit TEM und SQUID-Magnetisierungs-Messungen analysiert. Abbildung 5.15 zeigt TEM-Aufnahmen von Niederschlägen der pyrolysierten Proben nach der thermischen Behandlung für 30 min und 300 min, die zuvor in Wasser redispersiert wurden.

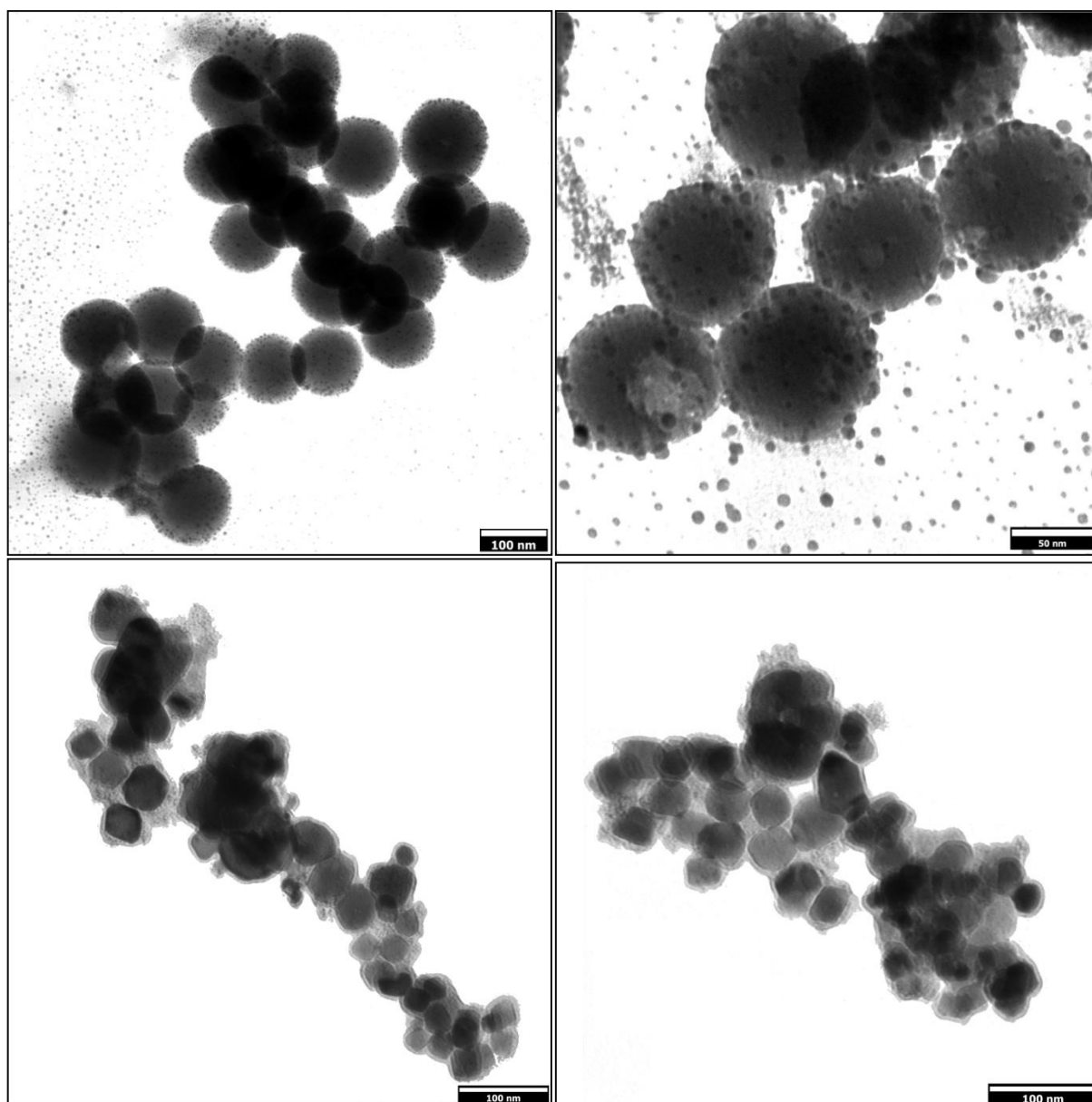


Abbildung 5.15: TEM-Aufnahmen der kalzinierten PFcMA-gepfropften PS-Partikel. Die beiden Abbildungen oben zeigen die Partikel nach einer Kalzinierungszeit von 30 min bei 500 °C (PFcMA2_30 min), die beiden Bilder unten nach 300 min Kalzinierung (PFcMA2_5h).

Die TEM-Aufnahmen in Abb. 5.15 dokumentieren, dass die Partikel nach der Kalzinierung eine Kugelform aufwiesen. Die PS-Kerne konnten jedoch nur beim Tempern bei 500 °C für 300 min restlos entfernt werden. Aus den TEM-Aufnahmen in Abbildung 5.15 (oben) kann geschlossen werden, dass nach 30 min die Zersetzung der PS-Kerne noch nicht vollständig abgeschlossen ist und dass die ursprüngliche Partikelstruktur noch erhalten ist. Allerdings sind die Partikel nun mit Nanopartikeln überzogen, die sich offenbar während des Kalzinierungsprozesses gebildet haben. Die Nanopartikel sind weiterhin über die Oberfläche ebenmäßig verteilt und nicht sehr fest auf den Partikeloberfläche verankert. Nach der Kalzinierung für 300 min dagegen war die ursprüngliche Partikelstruktur vollkommen zerstört, und es wurden kleinere, unförmige Partikel gebildet (Abbildung 5.15 unten). Die Herstellung von Eisenoxid-Hohlkugeln gelang nicht. Dennoch konnten die Partikel nach der thermischen Behandlung mit einem gewöhnlichen Magneten magnetisiert werden, was auf enthaltenes Eisenoxid zurückgeführt werden kann. Die XRD-Kurven der Probe PFcMA2_5h in Abbildung 5.16 zeigen, dass sich die Probe aus 71% Hämatit, 20% Maghemit und 9 % Magnetit zusammensetzt.

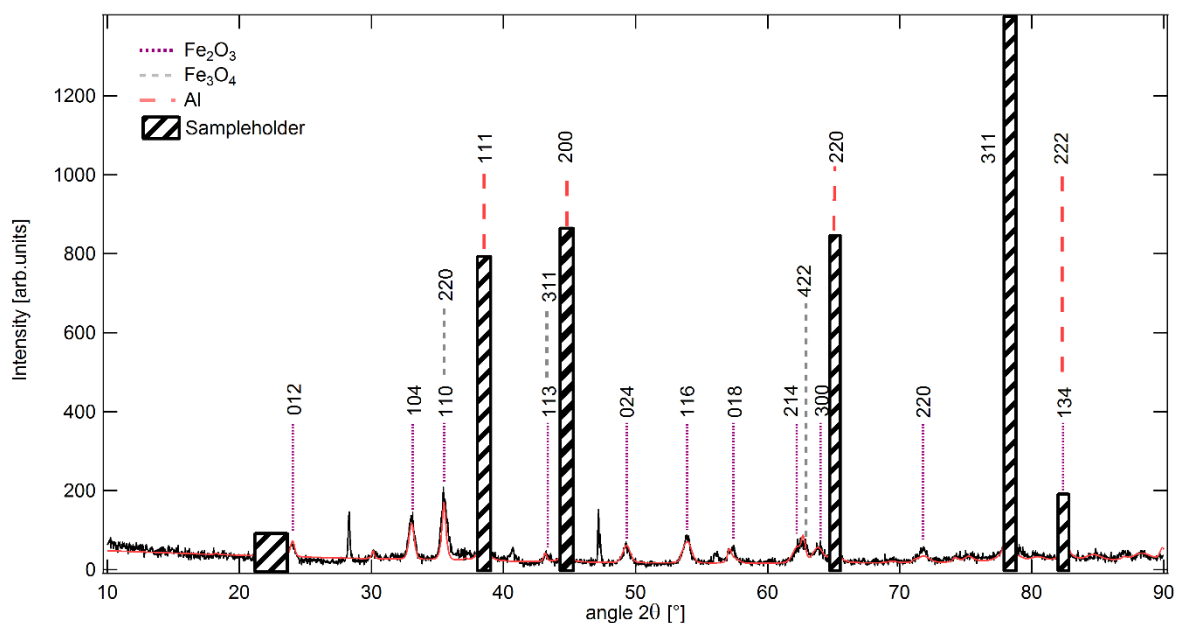


Abbildung 5.16: Diffraktogramm der Probe PFcMA2_5h bestehend aus 63.89 % Aluminium (Probenhalter), 28.83% Fe₂O₃ und 7.28% Fe₃O₄.

Zum weiteren Nachweis von magnetischem Eisenoxid wurden außerdem Magnetisierungskurven mit einem SQUID-Magnetometer sowohl bei einer Temperatur von 5 K als auch bei 300 K gemessen. Die Probe nach thermischer Behandlung über 300 min weist eine deutlicher ausgeprägte Hysterese auf, die

vermutlich auf den höheren Grad der Kalzinierung und damit verbunden einem höheren Gehalt an magnetischem Eisenoxid zurückgeführt werden kann. Ein superparamagnetisches Verhalten konnte jedoch nicht nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der SQUID-Analysen waren in Übereinstimmung mit den Studien an Hybridmaterialien aus magnetischen Nanopartikeln von Müller et al.¹⁵⁴

5.7 Resümee zur Synthese von Ferrocen-haltigen Polymerbürsten auf Nanolatices

In dieser Arbeit wurden erstmals wohldefinierte Redox-responsive PFcMA-Bürsten auf der Oberfläche von vernetzten PS-Partikeln mit dem Verfahren der SI-ATRP synthetisiert. Zum besseren Verständnis der SI-ATRP wurde zunächst die ATRP von FCMA in Lösung eingehend studiert. Durch den Einsatz eines PMDETA-Liganden und eines fünffachen Überschusses an Kupferkatalysator konnten Molekulargewichte von bis zu 130 kg mol^{-1} bei Monomerumsätzen von 91% erzielt werden. Wie bereits für andere Polymere mit lateral gebundenen Ferrocen-Einheiten bekannt, zeigten die Molmassen aus GPC-Analysen der hier synthetisierten FcMA-Polymere, die gegen PS-Standards ausgewertet wurden, eine große Abweichung von bis zu 50% von den absoluten Molmassen. Daher wurden GPC-MALLS-Messungen durchgeführt, um Informationen über die absoluten Molmassen von PFcMA zu gewinnen. Die Optimierung der ATRP hinsichtlich Reaktionskontrolle und erzielter Molmasse der PFcMA-Bürsten gelang durch eine Variation der Menge an aufgebrachtem ATRP-Initiator. Darüber hinaus war es möglich die gepfropften PFcMA-Bürsten mit TGA- und UV/Vis-Analysen zu quantifizieren. Die Ergebnisse beider Methoden lieferten mit beeindruckender Übereinstimmung einen exakten Wert der erzielten Pfropfdichten. Für hohe Pfropfdichten an PFcMA konnten mit DLS-Messungen eindeutig die erfolgreiche Pfropfung mit PFcMA-Bürsten bewiesen werden. TEM-Untersuchungen zeigten sowohl die unveränderte PS-Kernstruktur als auch eine deutlich erkennbare PFcMA-Schale und somit den Erfolg der SI-ATRP. Das Redox-Ansprechverhalten der gepfropften Partikel durch eine chemische Oxidation konnte durch CV- und zusätzliche DLS-Messungen nachgewiesen werden. Die DLS-Messungen offenbarten einen enormen Zuwachs der Schalendicke nach Oxidation der Ferrocen-Einheiten. CV-Experimente bewiesen außerdem das vollständig reversible Ansprechverhalten der PFcMA-gepfropften Partikel. Durch chemische sowie elektrochemische Oxidation/Reduktion gelang es, die Größe und die Eigenschaften der Partikel ohne Abbau von PFcMA vollständig reversibel zu schalten. Nach der thermischen Behandlung der Partikel blieben große Mengen eines gelben Pulvers übrig. Dies wies den Weg zu ganz neuen Präparaten: Nach der Pyrolyse aller organischen Bestandteile blieben magnetischen Eisenoxid-Nanopartikeln zurück. Temperaturabhängige SQUID-Magnetisierungsmessungen der Nanopartikel zeigten typische ferromagnetische Hysteresen.

6 Zusammenfassung

Zielsetzung dieser Arbeit war die Synthese von Polymerbürsten-dekorierten organischen Nanopartikel. Hierbei wurde diese Materialklasse hinsichtlich zweier unterschiedlicher Gesichtspunkte betrachtet. Zum einen wurden mit protonierten Polystyrolketten dekorierte deuterierte Polystyrol-Partikel zur Analyse der Kettenkonformation via Neutronenstreuung synthetisiert. Die beschriebene Partikelmorphologie diente als Modellsystem für die Analyse von Grenzflächenphänomenen an Nanopartikeln. Insbesondere durch die in Abstand und Länge variablen gepfropften Ketten wurde die Untersuchung und Vertiefung des Verständnisses des Eigenschaftsprofils von Polymerbürsten-dekorierten Nanopartikel ermöglicht. Ergänzend wurde die angewendete Syntheseroute auf die Synthese von neuartigen, an Oberflächen-gebundenen und schaltbaren Polymeren übertragen. Hierdurch ging eine neuartige Klasse an immobilisierten Redox-aktiven Polymeren auf Nanopartikel hervor.

Durch die Synthese von vollständig deuterierten organischen Kernen wurde die Analyse von Polymerbürsten-dekorierten Nanopartikeln ermöglicht. Es wurden perdeuterierte vernetzte PS-Latices bestehend aus Styrol- d_8 und dem in der Literatur nicht bekannten Divinylbenzol- d_{10} synthetisiert. Die Pfropfung von protonierten PS-Ketten auf diese Partikel erfolgte über zwei unterschiedliche CRP-Methoden. Zunächst wurde das von Morbidelli et al.¹³ beschriebene Verfahren zur Funktionalisierung von Latices mit ATRP-Initiatoren genutzt. Zur Optimierung der Polymerisationsbedingungen hinsichtlich hoher Molekulargewichte mit niedrigen Polydispersitäten wurden unterschiedliche Parameter wie Reaktionstemperatur, Polymerisationszeit und Katalysatorsystem systematisch variiert. Allerdings zeigte sich, dass über diese Methode nur kurzkettiges PS ($<30 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit niedrigem PDI (<1.3) zugänglich war. Entgegen der angestrebten unterschiedlichen Pfropfdichten konnten für die via SI-ATRP generierten Polymerbürsten nur geringe Pfropfdichten von durchschnittlich 0.032 nm^{-2} via SANS nachgewiesen werden. Basierend auf den geringen Pfropfdichten wurde das Vorliegen eines SDPB-Regimes durch Neutronenstreuung belegt. Die Synthese von gepfropften, hochmolekularen PS-Ketten ($M_w > 50 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit niedrigem PDI (<1.3) gelang erst durch die neuartige Funktionalisierung der PS-Partikel mit NMRP-Initiatoren. Die Pfropfung via SI-NMRP führte weiterhin zu einer wesentlichen Steigerung der Pfropfdichte von 0.25 nm^{-2} . Es konnte gezeigt werden, dass die neu entwickelte Funktionalisierung von Latices mit NMRP-Initiatoren wesentlich besser zur Pfropfung mit PS-Ketten hinsichtlich der angestrebten Parameter geeignet ist, als die bereits etablierte Funktionalisierung mit ATRP-Initiatoren. Das Vorliegen eines CPB-Regime infolge der höheren Pfropfdichte wurde anhand von DLS-Messungen durch eine lineare Korrelation der Schalendicke mit der Molmasse ($h \sim N \cdot \sigma$) nachgewiesen. Diese Partikel dienten darüber hinaus als Modellsystem zur Analyse des Phasenverhaltens via SANS von Polymer-basierten Nano-Compositen in einer deuterierten PS-Matrix. Die Variation des Molmassenverhältnis zwischen Matrix-Polymer und Polymerbürste führte zu einem Entmischungsvor-

gang für ein Verhältnis >0.7 . Zusammenfassend ermöglichten die aus dieser Arbeit hervorgegangen Polymerbürsten-dekorierten organischen Nanopartikel einen detaillierten Einblick in das Skalierungsverhalten von Oberflächen-verankerten Polymeren.

Zur Erweiterung des Anwendungsgebietes von Polymerbürsten-dekorierten organischen Nanopartikel wurden erstmals wohldefinierte Redox-responsive PFCMA-Bürsten auf der Oberfläche von vernetzten PS-Partikeln mittels Oberflächen-initiiertter ATRP synthetisiert. Hierzu wurde zunächst die Polymerisation verbessert und folglich die höchsten erreichbaren Molmassen bis zu 130 kg mol^{-1} unter Beibehaltung niedriger Polydispersitäten erzielt. Die erfolgreiche Pfropfung von Ferrocen-haltigen Polymeren auf PS-Partikel wurde anhand von TEM-, DLS-, TGA- und UV/Vis-Messungen nachgewiesen. Durch die Kombination dieser Methoden wurden die Pfropfdichten an Oberflächen-angebundenem PFCMA mit einer hohen Übereinstimmung bewiesen. Weiterhin konnte für die PFCMA-Bürsten das Redox-Ansprechverhalten der gepfropften Ketten anhand des Anstiegs des hydrodynamischen Radius durch Oxidation der Ferroceneinheiten bestätigt werden. Dies belegt die erfolgreiche Schaltung der Oberflächen-verankerten Ketten. Zur Identifizierung eines weiteren möglichen Anwendungsgebietes wurden aus den PFCMA gepfropfte PS-Partikel erfolgreich magnetische Eisenoxid-Nano-Partikel generiert. Allgemein stellt der in dieser Arbeit beschriebene Syntheseweg eine elegante Methode dar, um zu schaltbaren Redox-responsiven Partikeln zu gelangen.

Die Synthese von Polymerbürsten-dekorierten Latex-Partikel mit gezielten Pfropfdichten wurde durch Funktionalisierung mit ATRP-Initiatorgruppen in einer dünnen Schale erreicht. Anhand von PFCMA gepfropften PS-Partikeln konnte die erfolgreiche Variation der Pfropfdichte durch Variation der ATRP-Inimer-Konzentration in der Schale belegt werden. Zum Nachweis des Funktionalisierungsgrades mit Initiatorgruppen wurde komplementär ein neues und bequemes Verfahren entwickelt, welches die Quantifizierung von Oberflächen-gebundenen ATRP- sowie RAFT-Initiatorgruppen via UV/Vis-Messungen ermöglicht. Die Ergebnisse zur Bestimmung der Pfropfdichte via gepfropften PFCMA sowie via RAFT-Chromophoren lieferten übereinstimmende Ergebnisse und zeigen somit, dass die entwickelte Methode zur Variation der Pfropfdichte eine Verbesserung der bisherigen Bestimmungsmethoden darstellt. Diese Methode liefert schnell und einfach präzise Ergebnisse und kann auch auf viele andere Partikel/Initiator-Systeme übertragen werden. Eine Übertragbarkeit dieses Konzepts zur Quantifizierung von funktionellen Gruppen konnte anhand von mit Glycidylether-Gruppen funktionalisierten PS-Partikeln in weiterführenden Arbeiten von Mehlhase et al. gezeigt werden.¹⁵⁵

7 Experimenteller Teil

7.1 Chemikalien

Alle Chemikalien und Lösungsmittel wurden von Fisher Scientific, Sigma-Aldrich und Alfa Aesar bezogen. Styrol und DVB wurden zur Entstabilisierung über eine mit basischem Aluminiumoxid gefüllten Säule eluiert. Cu(I)Cl und Cu(I)Br wurden mehrfach mit Eisessig und anschließend mit Ethanol gewaschen und in der Glovebox gelagert. Pentamethyldiethylenetriamin (PMDETA), Anisol, Cu(II)Cl₂, 2-bromo-*iso*-butyl-*tert*-butylester (tBbiB), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), α -Bromoisobutyrylbromid, Bromobenzol, CS₂, Ethylbenzol, Diethylbenzol, Kalium *tert*-butanolat, Pd@C 10 w%, Pt@C 10 w%, 2-Ethyl-naphthalen wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet.

7.2 Analytische Methoden

NMR-Spektren wurden mit einem Bruker ARX 300 NMR Spektrometer bei 300 MHz (¹H-NMR) and 75 MHz (¹³C-NMR) aufgenommen. Die Signalzuordnungen der Protonen- und Kohlenstoffatomen sind entsprechend den Nummerierungen in den zugehörigen Schemata angegeben.

Die Standard **GPC** wurde mit THF als mobile Phase (Flussrate 1 mL min⁻¹) auf einem SDV Säulensatz von PSS (SDV 1000, SDV 100000, SDV 1000000) bei 30°C durchgeführt. Zur Kalibrierung dienten PS Standards (von Polymer Standard Service, Mainz). Für die **GPC-MALLS** Experiment wurde ein System bestehend aus einer Waters 515 Pumpe (Waters, Milford, CT), einem TSP AS100 Autosampler, einem Waters Säulenoven, einem Waters 486 UV-Detektor bei 254 nm, einem Waters 410 RI-Detektor und einem DAWN DSP Lichtstreuendetektor (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) verwendet. Für die Datenerfassung und Auswertung der Lichtstreuexperimenten wurde die Astra-Version 4.73 (Wyatt Technology, Santa Barbara, CA) verwendet. Das Lichtstreuinstrument wurde mit reinem Toluol, unter der Annahme eines Rayleigh-Verhältnis von $9,78 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ bei 690 nm kalibriert. Ein Injektionsvolumen von 118 μl , eine Probekonzentration von 1-2 g L⁻¹, eine Säulentemperatur von 35°C und einer THF-Flussrate von 1 ml min⁻¹ wurden für die Messungen verwendet. Die GPC-Analyse wurde auf einem hochauflösenden Säulensatz von PSS (SDV 5 um 106 Å, SDV 5 um 105 Å, SDV 5 um 1000 Å) durchgeführt.

TEM-Bild Analysen wurden mit einem Zeiss EM 10 Elektronmikroskop bei 80 kV durchgeführt. Alle gezeigten Bilder wurden mit einer CCD Kamera von TRS (Tröndle) im Hellfeld-Modus aufgenommen. Die Kamera wurde Computerunterstützt mit der ImageSP Software von TRS gesteuert.

Zentrifugation der Proben erfolgte mit einer Avanti J 30I von Beckman Coulter für eine halbe Stunde und einer Geschwindigkeit von 17.000 Umdrehungen pro Minute.

UV/Vis-Spektren wurden mit einem TIDAS II Diodenzeilenspektrometer (J + M, Analytische Mess- und Regeltechnik GmbH) aufgezeichnet.

Die langsame Zugabe der Monomeremulsion für die PS-Latex-Synthese wurde unter Verwendung einer Präzision Kolbenpumpe (mikro von Prominent) durchgeführt.

CV wurden je nach Angaben in Acetonitrile oder THF mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHFP) (0.1 M) als Elektrolyt durchgeführt. Ag/AgNO₃ wurde als Referenzelektrode und Pt als Gegenelektrode ausgewählt und Abtastraten von 60 bis 100 mV s⁻¹ in einem Bereich von -1.0 bis 1.7 V verwendet.

DSC-Messungen wurden mit einem Mettler Toledo DSC1 von 25°C bis 180°C und einer Heizrate von 10 K min⁻¹ durchgeführt.

Für **TGA** Analysen wurde ein TA Instrument TGA Q-500 von 35°C bis 800°C und einer Heizrate von 10 K min⁻¹ unter Sauerstoffatmosphäre verwendet.

Die dynamische Lichtstreu-Experimente (**DLS**) wurden mit einem set-up aus einem He-Ne-Laser mit einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm und einem Goniometer bei Streuwinkeln 2θ von 30 ° bis 160 ° durchgeführt. Die Polarisation des Primärstrahles wurde durch ein Glan-Thomson-Prisma definiert. Die Streustrahlpolarisation wiederum wurde auf ihre Polarisation hin analysiert. Alle Versuche wurden in vertikaler-vertikaler Geometrie durchgeführt. Die Streuintensität wurde mit einer optischen Faser gekoppelt und mit zwei Photozellen detektiert. Auf diese Weise könnte der Hintergrund minimiert werden, indem die autokorrelierten Signale von beiden Photozellen verwendet wurden. Die Korrelationsfunktion der Intensität wurde mit einer ALV 5000 Autokorrelator berechnet. Die Probe wurde in einer zylindrischen Küvette (Hellma) gefüllt und in einem temperaturgesteuerten Bad eingetaucht. Die Streuintensität wurde in einem Bereich des Streuwinkels θ von 50 ° bis 130 ° gemessen. Die Autokorrelationsfunktion der Intensität $g_2(\tau, q)$ wurde somit erhalten. Die Korrelation Zeit τ steht mit dem translatorischen Diffusionskoeffizienten D wie folgt $D = 1/(\tau q^2)$ in Zusammenhang. Durch die Verwendung der Stokes-Einstein-Relation kann ein hydrodynamischer Radius $R_h = k_B T / (6\pi\eta D)$ berechnet werden, wobei k_B , T und η die Boltzmann-Konstante, die absolute Temperatur, und die Viskosität des Lösungsmittels sind.

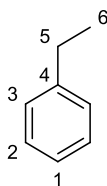
SANS-Messungen wurden an dem KWS-1 Streuinstrument am FRM 2 in München durchgeführt. Die Messungen wurden mit zwei verschiedenen Probe zu Detektordistanzen (20 m und 4 m) und zwei Kollimationdistanzen (20 m und 4 m) bei einer Wellenlänge von 4.5 Å durchgeführt um einen q Bereich von 0.07 Å⁻¹ bis 0,16 Å⁻¹ abzudecken. Die Proben wurden in einer Hellma-Küvette mit einer Probendicke von 2 mm angeordnet. Die Rohdaten wurden bearbeitet um den elektronischen Hintergrund,

Streuung an der leeren Zelle und Absorption zu korrigieren. Um die absolute Intensität zu erhalten wurde eine PMMA-Probe als Standard verwendet.

Die magnetischen Eigenschaften der kalzinierten PFCMA-gepfropften Partikel wurden mit einem **SQUID** Magnetometer von Quantum Design charakterisiert. Die Messungen wurden in einem mit Helium gekühlten Dewar in einem Temperaturbereich von 5 bis 300 K bei einem angelegten Feld von 1000 Oersted (Oe) durchgeführt. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität wurde mit einer Kühlrate von 2.5 K min^{-1} gemessen.

7.3 Synthese von perdeuterierten Monomere

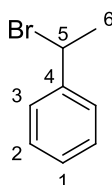
Ethylbentol- d_{10} (**6**): In einem Autoklaven wird die Katalysator-Mischung aus Pd/C (10 %) und Pt/C (10 %) (je 1.5 g) durch kräftiges Rühren in D_2O (200 mL) unter einer Atmosphäre von Wasserstoff (2 Bar-Druck) bei der Raumtemperatur für 3 h aktiviert. Dann wird die Wasserstoffatmosphäre durch eine Stickstoff-Atmosphäre durch dreifaches Evakuieren und Begasen mit Stickstoff ersetzt. Darauf wird Ethylbenzol (20 mL, 191 mmol) in D_2O (50 mL) in den Reaktor überführt und die Mischung für 24 h bei 150°C und einem Druck von 2 Bar-Stickstoff gerührt. Der Katalysator wird anschließend durch Filtrieren über Glaswolle entfernt, und die D_2O Phase mit Methylenchlorid (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute beträgt 15 g (88 %).



^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 1.22$ (s, H-6), 2.65 (s, H-5), 7.20 (s, H-1), 7.24 (s, H-3), 7.32 (s, H-2) ppm.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 15.1$ (heptet, C-6, $J = 19.3 \text{ Hz}$), 28.6 (m, C-5), 125.6 (m, C-1), 127.8 - 128.7 (m, C-2,3), 144.7 (C-4) ppm.

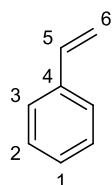
α-Bromethylbenzol-*d*₉ (7): Brom (8.2 mL, 161 mmol, 1.1 eq.) wird tropfenweise zu einem Gemisch aus MnO₂ (12.693 g, 146 mmol, 1 eq.) und Ethylbenzol-*d*₁₀ (17 g, 146 mmol, 1 eq.) in Dichloromethan (0.5 M) bei 0°C hinzugefügt. Die Mischung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Darauf wird eine gesättigte wässrige Na₂SO₃ hinzugefügt, um das überschüssige Brom zu eliminieren. Die organische Phase wird von der wässrigen getrennt und letztere mit Methylenchlorid (3 x 200 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute beträgt 27,8g (98%).



¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 1.87 (s, H-6), 5.11 (s, H-5), 7.16-7.22 (m, H-3,1), 7.32 (s, H-2) ppm.

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 26.3 (pentet, C-6, *J* = 20.7 Hz), 49,7 (t, C-5, *J* = 23.0 Hz), 127.08 (C-3), 138.3 (q, C-2,1, *J* = 23.09 Hz), 143.56 (C-4) ppm.

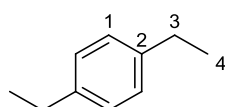
*Styrol-d*₈ (8): Eine Lösung aus *α*-Bromethylbenzol-*d*₉ (27.8 g, 144 mmol, 1 eq.) und Hydroquinonmonomethylether (ca. 100 mg) in abs. THF (50 mL) wird tropfenweise zu einer Lösung aus KO-*t*Bu (224 g, 286 mmol, 2 eq.) in abs. THF (150 mL) unter Inertgasatmosphäre hinzugefügt. Das Gemisch wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Gemisch mit Wasser (200 mL) versetzt und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaHCO₃ (10 x 100 mL) gewaschen, um das *tert*-Butanol quantitativ zu entfernen. Die organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Rohprodukt unter Anwesenheit von Hydroquinonmonomethylether (ca. 400 mg) als Stabilisator destilliert. Die Ausbeute des reinen Produktes beträgt 9,6 g (60%).



¹H NMR (CDCl₃): δ = 5.1 (H-6_{cis}), 5.6 (H-6_{trans}), 6.6 (H-5), 7.11 (H-1), 7.18 (H-2), 7.28 (H-3) ppm.

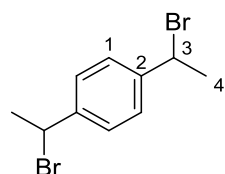
¹³C NMR (CDCl₃): δ = 113.3 (p, C-6, *J* = 24.02 Hz), 125.7-129.5 (m, C-3,2,1), 136.8 (t, C-6, *J* = 23.06 Hz), 137.8 (C-4) ppm.

1,4-Diethylbenzol- d_{14} (**10**): In einem Autoklaven wird die Katalysator-Mischung von Pd/C (10 %) und Pt/C (10 %) (je 1.5 g) durch kräftiges Rühren in D₂O (200 mL) unter einer Atmosphäre von Wasserstoff (2 Bar-Druck) bei der Raumtemperatur für 3 Stunden aktiviert. Darauf wird die Wasserstoffatmosphäre durch eine Stickstoffatmosphäre durch dreifaches Evakuieren und Begasen mit Stickstoff ersetzt. Anschließend wird Diethylbenzol (17.4 mL, 110 mmol) in D₂O (50 mL) in den Reaktor überführt und die Mischung für 24 Stunden bei 150°C und einem Druck von 2 Bar-Stickstoff gerührt. Der Katalysator wird anschließend durch Filtrieren über Glaswolle entfernt und die D₂O-Phase mit Methylenchlorid (3 x 100 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute beträgt 16,2 g (98%).



¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.21 (s, H₁), 2.68 (s, H₂), 1.28 (s, H₃).

1,4-Bis(α -bromoethyl)benzol- d_{12} (**11**): Diethylbenzol- d_{14} (15 g, 101 mmol, 1 eq.) wird mit *N*-Bromsuccinimid (39.7 g, 223 mmol, 2.2 eq.) und Azo-bis-(isobutyronitril) (0.17 g, 1 mmol, 0.01) in 70 mL Tetrachlormethane für vier Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird der Niederschlag an Succinimid abfiltriert und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Ausbeute des reinen Produktes beträgt 30 g (98%).

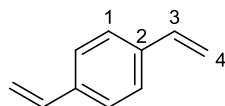


¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.44 (s, H₁), 5.23 (s, H₃), 2.0 (s, H₄) ppm

¹³C NMR (CD₂Cl₂): δ = 145.13 (s, C₂), 128.66 (m, C₁), 50.44 (m, C₃), 27.43 (m, C₄) ppm.

Divinylbenzol- d_{10} (**12**): Unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Lösung aus 1,4-bis(1-bromethyl)benzol- d_{12} (30 g, 99 mmol, 1 eq.) und Hydroquinonmonomethylether (ca. 100 mg) in abs. THF (50 mL) zu einer Lösung aus Kalium *tert*-butanolat (44.28 g, 395 mmol, 4 eq.) in abs. THF (150 mL) tropfenweise hinzugefügt. Das Gemisch wird für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Darauf wird der Ansatz in Wasser (200 mL) gegeben und das Produkt mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger NaHCO₃-Lösung (10 x 100 mL) ge-

waschen um das *tert*-Butanol quantitativ zu entfernen. Nach anschließender Trocknung über Na₂SO₄ wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Produkt durch Destillation gereinigt (40°C, 1 mbar). Die Ausbeute beträgt 6 g (45%).

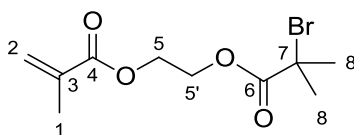


¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 7.46 (s, H₁), 6.78 (s, H₃), 5.82 (m, H_{4, cis}), 5.31 (m, H_{4, trans}) ppm.

7.4 Synthese CRP-Inimere

ATRP-Inimer (1):

2-((2-bromo-2-methylpropanoyl)oxy)ethyl-methacrylat (1): Zu einer Lösung aus HEMA (93.4 mL, 0.768 mol, 1 eq.) und Triethylamin (106.5 mL 0.768 mol, 1 eq.) in abs. DCM (400 mL) fügt man 2-Brom-2-methylpropanoylbromid (104.5 mL, 0.845 mol, 1.1 eq.) bei 0°C tropfenweise hinzu, worauf die Lösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt wird. Anschließend wird der Niederschlag an Ammoniumbromid abfiltriert und die Lösung mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel entfernt und das Produkt nach Zugabe von Hydroquinonmonomethylether (ca. 400 mg) als Inhibitor destillativ gereinigt (70 °C, 0.02 mbar). Das ATRP-Inimer wird als farblose viskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 103 g (48%) erhalten.



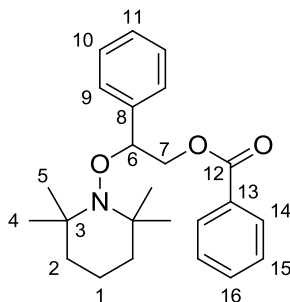
¹H NMR (CDCl₃): δ = 6.10 (dq, 1H_{2cis}, *J* = 1.9, 1.0 Hz), 5.56 (p, 1H_{2trans}, *J* = 1.6 Hz), 4.48 – 4.31 (m, 4H_{5,5'}), 1.91 (dd, 3H₁, *J* = 1.6, 1.0 Hz), 1.90 (s, 6H₈) ppm.

¹³C NMR (CDCl₃): δ = 171.49 (C₆), 167.06 (C₄), 135.94 (C₃), 126.20 (C₂), 63.59 (C₅), 61.98 (C_{5'}), 55.41 (C₇), 30.73 (C₈), 18.29 (C₁) ppm.

NMRP-Inimer (13):

2-Phenyl-2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy)ethyl-benzoat (14): Eine Lösung aus TEMPO (10.23 g, 65.5 mmol, 1 eq.) und BPO (31.7 g, 89.6 mmol, 1.37 eq.) in Styrol (150 mL 1.311 mol,

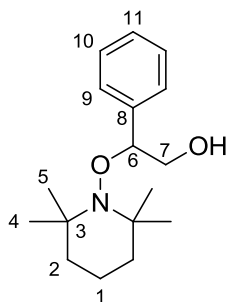
20 eq.) wird unter Stickstoffatmosphäre bei 80°C für eine Stunde unter Rühren erhitzt. Hierbei verfärbt sich die Lösung von rot nach grün und anschließend nach gelb. Darauf wird der Überschuss an Styrol am Rotationsverdampfer entfernt und das erhaltene leicht gelbliche Öl mit Methanol umkristallisiert. Das Produkt wird als farbloser Feststoff mit einer Ausbeute von 8 g (30%) erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 7.91$ (d, $J = 7.1$ Hz, 2H_{14}), 7.54 (t, $J = 7.4$ Hz, 1H_{16}), 7.42 (d, $J = 7.9$ Hz, 2H_{14}), $7.40 - 7.24$ (m, $2\text{H}_{11, 16}$), 5.07 (dd, $J = 6.0, 5.3$ Hz, 1H_6), 4.82 (dd, $J = 11.2, 5.0$ Hz, 1H_7), 4.52 (dd, $J = 11.2, 6.3$ Hz, 1H_7), $1.83 - 1.27$ (m, $6\text{H}_{1,2}$), $1.37, 1.21, 1.08, 0.77$ (s, 12H) ppm.

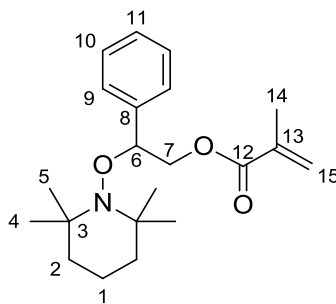
$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 166.65$ (C_{12}), 141.42 (C_8), 133.41 (C_9), 130.91 (C_{13}), 130.01 (C_{14}), 128.90 (C_{11}), 128.59 (C_{16}), 128.30 (C_{10}), 128.17 (C_{15}), 84.54 (C_6), 67.24 (C_7), 60.66 (C_3), 54.01 (C_2), 34.48 ($\text{C}_{4,5}$), 20.70 ($\text{C}_{4,5}$), 17.76 (C_1) ppm.

2-Phenyl-2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy)ethanol (16): Ein Gemisch aus dem zuvor hergestellten Alkoxyamin-Ester (**14**) (6.5 g, 23.4 mmol, 1 eq.) in Ethanol (240 mL) und einer wässrigen 2M KOH-Lösung (40 mL, 80 mmol, 3.4 eq.) wird für drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird am Rotationsverdampfer eingedampft und in DCM (200 mL) aufgenommen. Die organische Phase wird mit Wasser (3 x 100 mL) gewaschen und über NaSO_4 getrocknet. Nach entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird das reine Produkt mit einer Ausbeute von 4,5 g (99%) erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.43 - 7.21$ (m, 15H_{Aryl}), 5.24 (dd, $J = 9.1, 3.0$ Hz, 1H_6), 4.18 (dd, $J = 12.1, 9.1$ Hz, 3H_7), 3.68 (dd, $J = 12.1, 3.0$ Hz, 3H_7), $1.69 - 1.32$ (m, $6\text{H}_{2,1}$), $1.49, 1.28, 1.23, 1.15$ (s, $12\text{H}_{4,5}$) ppm.

2-Phenyl-2-((2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxy)ethylmethacrylat (13): Der Alkoxyamin-Alkohol (**16**) (4.5 g, 16.2 mmol, 1 eq.) wird mit Triethylamin (5 mL, 35.7 mmol, 2.2 eq.) in abs. DCM (150 mL) gelöst. Zu der auf 0°C gekühlten Lösung wird unter Stickstoffatmosphäre Methacryloylchlorid (3.2 mL, 32.4 mmol, 2 eq.) tropfenweise hinzugefügt und das Reaktionsgemisch darauf für drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der Ansatz mit 1 M HCl (3 x 100 mL) gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wird nach säulenchromatographischer Reinigung (Hexan/Essigester 5/1) mit einer Ausbeute von 3,5 g (63%) erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 7.48 - 7.17$ (m, 1H_{Aryl}), 5.96 (dq, $J = 1.9, 0.9$ Hz, 1H_{15}), 5.49 (p, $J = 1.6$ Hz, 1H_{15}), 4.97 (dd, $J = 6.1, 5.2$ Hz, 1H_6), 4.64 (dd, $J = 11.2, 5.2$ Hz, 1H_7), 4.34 (dd, $J = 11.2, 6.3$ Hz, 1H_7), 1.85 (dd, $J = 1.5, 1.0$ Hz, 1H_{14}), $1.64 - 0.50$ (jeweils breites singulett, 18H , $3\times\text{CH}_2$ und $4\times\text{CH}_3$) ppm.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 167.44$ (C_{12}), 141.43 (C_8), 137.03 (C_{13}), 128.52 (C_{10}), 128.29 (C_{11}), 128.12 (C_9), 125.65 (C_{15}), 84.48 (C_6), 66.94 (C_7), 60.61 (C_3), 41.05 (C_2), 34.46 ($\text{C}_{4,5}$), 20.64 ($\text{C}_{4,5}$), 18.61 (C_{14}), 17.76 (C_1) ppm.

7.5 Synthese Latices

50 nm Polystyrol Latex: Unter einer Stickstoffatmosphäre wird eine Emulsion aus Styrol (36 g), Divinylbenzol (4 g), entgastem Wasser (360 mL) und Natriumdodecylsulfat (0.7 g) unter Rühren (300 rpm) auf 75°C temperiert. Zum Start der Polymerisation wird Natriumperoxodisulfat (1 g) und Natriumdithionit (0.2 g) gelöst in Wasser (je 5 ml) zügig hinzugegeben. Der Ansatz wird für weitere vier Stunden bei 75°C gerührt. Die Größenverteilung des erhaltenen Latex wird durch TEM-Aufnahmen bestimmt. Die Partikel weisen eine Größe von $d=49\text{ nm}$ ($\pm 12\%$) auf.

100 nm Polystyrol Latex: In einem 500 mL Dreihalskolben mit einem Rugby-förmigen Magnetrührstab wird unter Stickstoffatmosphäre eine Emulsion aus Styrol (12.6 g), Divinylbenzol (1.4 g), entgastem Wasser (160 mL) und Natriumdodecylsulfate (0.28 g) unter Rühren (300 rpm) auf 75 °C temperiert. Natriumperoxodisulfat (0.35 g) und Natriumdithionit (0.28 g) gelöst in Wasser (je 5 ml) werden zum Start der Polymerisation zügig hinzugegeben. Eine halbe Stunde nach der Initiierung wird eine Emulsion aus Styrol (75. g), Divinylbenzol (8.4 g), entgastem Wasser (172 mL), Natriumdodecylsulfate (0.28 g) und Triton X405 (0.84 g) kontinuierlich mit einer Präzisions-Kolbenpumpe (Flussrate 1 mL min^{-1}) zugegeben. Nach Zugabe der Emulsion wird der Ansatz für eine weitere Stunde bei 75°C gerührt. Die Größe der erhaltenen Latex-Partikel wird mit TEM analysiert. Die Größe der Partikel beträgt $93 \pm 12\text{ nm}$.

7.6 Funktionalisierung Latices

ATRP-Initiator Immobilisierung auf PS-Partikel: Entsprechend den in Tabelle 7.1 angegebenen Mengen wird der zuvor hergestellte Saatlatex mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 5% verdünnt und Stickstoff für eine halbe Stunde durch die Emulsion geleitet. Der Ansatz wird für 15 min bei 70°C und 500 rpm unter einer Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend mit Natriumperoxodisulfat und Natriumdithionit gelöst in Wasser (je 5 ml) versetzt. Nach weiteren 30 min wird eine Emulsion bestehend aus Wasser, Styrol, Divinylbenzol, ATRP-Inimer und Natriumdodecylsulfat hinzugefügt und der Ansatz für vier Stunden bei 70 °C und 500 rpm gerührt. Die erhaltenen Partikel werden durch azeotrope Destillation in Anisol dispergiert und der Gewichtsgehalt der Dispersion bestimmt.

Tabelle 7.1: Tabellarische Auflistung der zur Funktionalisierung mit ATRP-Inimer verwendeten Mengen.

Ansatz	SI-ATRP4	SI-ATRP5	SI-ATRP6	PS2	PFcMA1	PFcMA2
Größe Saat-Latex [nm]	49	49	49	50	93	93
Vorlage	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]	[g]
Saat-Latex	27	27	27	100	50	50
Wasser	27	27	27	100	150	150
Start						
NaPS	0,108	0,108	0,108	0,4	0,3	0,3
Na-Dithionit	0,0216	0,0216	0,0216	0,08	0,06	0,06
Emulsion						
Wasser	1,26	1,26	1,26	4,7	4,7	4,7
SDS	0,0027	0,003	0,003	0,01	0,01	0,01
Sty	0	0,05	0,1	0	0,264	0,508
DVB	0,02	0,02	0,02	0,14	0,066	0,066
ATRP-Inimer	0,15	0,1	0,05	1,26	0,33	0,086
Funktionalisierungsgrad	[mmol g⁻¹]	[mmol g⁻¹]	[mmol g⁻¹]	[mmol g⁻¹]	[mmol g⁻¹]	[mmol g⁻¹]
n(ATRP-Initiator)/m(ges)	0,186	0,124	0,062	0,393	0,110	0,029

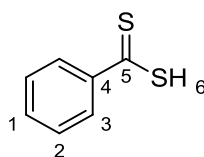
NMRP-Initiator Immobilisierung auf PS-Partikel: Entsprechend den in Tabelle 7.2 angegebenen Mengen wird Analog zu der ATRP-Initiator Immobilisierung der zuvor hergestellte Saat-Latex mit Wasser auf einen Feststoffgehalt von 5% verdünnt und Stickstoff für eine halbe Stunde durch die Emulsion geleitet. Der Ansatz wird für 15 min bei 70 °C und 500 rpm unter Stickstoffatmosphäre gerührt und anschließend mit Natriumperoxodisulfat und Natriumdithionit gelöst in Wasser (je 5 ml) versetzt. Nach weiteren 30 min wird eine Emulsion bestehend aus Wasser, Styrol, Divinylbenzol, NMRP-Inimer und Natriumdodecylsulfat hinzugefügt und der Ansatz für vier Stunden bei 70°C und 500 rpm gerührt. Die erhaltenen Partikel werden durch azeotrope Destillation in eine Anisol-Dispersion überführt und der Gewichtsgehalt der Dispersion bestimmt.

Tabelle 7.2: Tabellarische Auflistung der zur Funktionalisierung mit NMRP-Inimer verwendeten Mengen.

Ansatz	SI-NMRP 1-4	SI-NMRP5
Größe Saat / nm	93	57
Vorlage	[g]	[g]
Saat-Latex	50	40
Wasser	150	40
Start		
NaPS	0,3	0,16
Na-Dithionit	0,06	0,032
Emulsion		
Wasser	4,7	1,9
SDS	0,01	0,004
Sty	0,334	0,029
DVB	0,066	0,021
ATRP-Inimer		
NMRP-Inimer	0,26	0,16
Funktionalisierungsgrad	[mmol g ⁻¹]	[mmol g ⁻¹]
n(NMRP-Initiator)/m(ges)	0,071	0,114

7.7 Quantifizierung der ATRP-Initiatoren

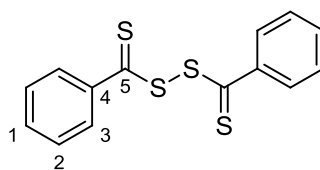
Dithiobenzoessäure (DTBS): Unter einer Stickstoffatmosphäre wird Brombenzol (13.5 mL, 129 mmol, 1.01 eq.) zu einer Dispersion aus Magnesiumspähnen (3.1 g, 128 mmol, 1 eq.) in abs. THF (100 mL) tropfenweise hinzugefügt. Nach vollständiger Umsetzung des Magnesiums wird bei 0°C Schwefelkohlenstoff (12..3 mL, 204 mmol, 1.6 eq.) hinzugefügt und für eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser (50 mL) gequencht und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wird das Gemisch mit conc. HCl auf einen pH-Wert von ca. 2 gestellt und das Produkt mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na₂SO₄ getrocknet und das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Produkt wird als violett-rote Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 19.5 g (99% d.TH.) erhalten.



¹H NMR (CD₂Cl₂): δ = 8.09 – 8.03 (m, 2H₃), 7.65 – 7.57 (m, 1H₁), 7.46 – 7.38 (m, 2H₂), 6.50 (s, 1H₆) ppm.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 226.64$ (C_5), 144.06 (C_4), 133.88 (C_1), 128.97 (C_2), 127.29 (C_3) ppm.

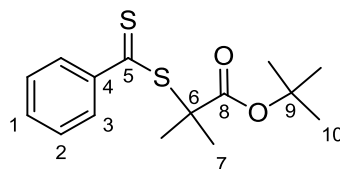
Bis(thiobenzoyl)disulfid (BTBD) (2): DMSO (10 mL, 141 mmol, 1.11 eq.) wird zu einer auf 0°C gekühlten Lösung aus DTBS (19.5 g, 126 mmol, 1 eq.) und einem Iodkristall in trockenem Ethanol (100 mL) tropfenweise hinzugegeben. Anschließend wird das Gemisch bei Raumtemperatur für drei Stunden gerührt wobei sich langsam pink gefärbte Kristalle bilden. Diese werden filtriert und mit kaltem abs. Ethanol gewaschen. Nach der Trocknung im Hochvakuum wird das Produkt mit einer Ausbeute 9 g (46% d. Th.) erhalten.



^1H NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 8.12 - 8.05$ (m, 4H_3), $7.68 - 7.60$ (m, 2H_1), $7.51 - 7.44$ (m, 4H_2) ppm.

^{13}C NMR (CD_2Cl_2): $\delta = 220.50$ (C_5), 144.26 (C_4), 133.87 (C_1), 129.29 (C_2), 128.08 (C_3) ppm.

tert-Butyl-2-methyl-2-((phenylcarbonothioyl)thio)propanoat (CTA) (4): Unter einer Stickstoffatmosphäre werden 2-Brom-*iso*-butyl-*tert*-butylester (1 mL, 5.4 mmol, 2 eq.) und DTBD (0.86 g, 2.8 mmol, 1.05 eq.) in Anisol (3 mL) gelöst. Die Lösung wird auf 90°C temperiert und die Reaktion durch Zugabe von einer $[\text{Cu}(\text{PMDETA})\text{Br}]$ -Lösung ($c=2\text{ M}$, 1.4 mL, 2.8 mmol) gefolgt von einer Lösung aus Kupfer/PMDETA 1 zu 1 ($c=2\text{ M}$, 2 mL, 4.0 mmol) gestartet. Das Gemisch wird für 3 h bei 90°C gerührt und anschließend mit THF unter Luftsauerstoff versetzt. Das Produkt wird mit THF über eine kurze Säule mit Aluminiumoxid eluiert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgetrennt. Die Ausbeute beträgt 1,4 g (97% d.TH.).



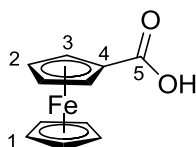
^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 7.93$ (m, 2H_3), $7.55 - 7.47$ (m, 1H_1), $7.42 - 7.31$ (m, 2H_2), 1.73 (s, 6H_7), 1.43 (s, 9H_9) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 226.30$ (C_5), 171.49 (C_8), 145.13 (C_4), 132.33 (C_1), 128.43 (C_2), 126.74 (C_3), 81.79 (C_9), 55.93 (C_6), 27.83 (C_{10}), 24.91 (C_7) ppm.

Konvertierung von Oberflächen-gebunden ATRP-Initiatoren in CTA-Gruppen: Zunächst wird Stickstoff durch eine Partikel-Dispersion in Anisol ($w=0.049$ mit 0.396 mmol Brom pro 1 g Partikel) geleitet. Danach wird in einem Schlenkkolben unter Stickstoffatmosphäre zu entgastem BTBD (30 mg, 0.096 mmol, 1 eq.) die Partikel-Dispersion (10 mL, 0.192 mmol Bromin, 2 eq.) und Anisol (3 mL) mit Spritzen hinzugegeben. Bei einer Ölbadtemperatur von 90°C wird die Reaktion durch die sukzessive Zugabe von [Cu(PMDETA)Br] (0.2 M, 0.5 mL, 0.096 mmol, 1 eq.) und Kupfer/PMDETA (0.2 M, 0.72 mL, 0.144 mmol) in Anisol via Spritzen gestartet. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden bei 90°C werden die Partikel in Methanol gefällt, in THF redispersiert und mit dNbpy als Komplexbildner versetzt. Die Partikel werden durch wiederholtes Zentrifugieren bei 1700 rpm für 30 min und Redispersieren in THF gereinigt bis die überstehende Lösung keine Färbung aufweist.

7.8 Synthese von FcMA

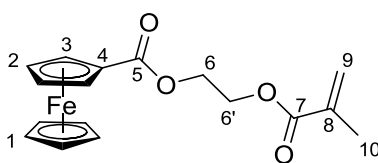
Ferrocencarbonsäure: Zu einer Lösung aus Ferrocen (16.67 g, 95 mmol) und *t*-BuOK (1.09 g, 9.7 mmol) in abs. THF (800 ml) wird *t*-BuLi (100 ml, 1.9 M in Pentan) über 20 min bei -78 °C tropfenweise zugegeben und anschließend wird die Suspension für eine Stunde bei -78 °C gerührt. Darauf wird ein CO₂-Strom (getrocknet über CaCl₂) in den Ansatz eingeleitet und das Kühlbad entfernt. Nach einer Reaktionszeit von drei Stunden wird Wasser (250 ml) zu der Suspension zugesetzt, wodurch der gebildete Niederschlag in die wässrige Phase übergeht. Die organische Phase wird von der wässrigen Phase getrennt und das verbliebene Produkt dreimal mit je 150 ml 15%-iger Natronlauge extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und mit konzentrierter Salzsäure auf einen pH-Wert von ca. 2 gebracht, wobei es zur Bildung eines Niederschlags aus Ferrocencarbonsäure kommt. Nach Filtration des Produktes und intensivem Waschen mit Wasser wird das reine Produkt durch Trocknung im Hochvakuum mit einer Ausbeute von 18.24 g (83%) erhalten.



¹H NMR (DMSO): δ = 4.70 (t, 2H₃, J = 1.9 Hz), 4.43 (t, 2H₂, J = 1.9 Hz), 4.21 (s, 5H₁), 12.41 (s, 1H_{5-OH}) ppm.

¹³C NMR (DMSO): δ = 172.2 (C₅), 71.8 (C₄), 71.1 (C₃), 69.9 (C₂), 69.5 (C₁) ppm.

2-(methacryloyloxy)ethyl-ferrocenecarboxylate (FcMA) (**15**): Ferrocencarbonsäure (18 g, 78 mmol), 2-Hydroxymethylmethacrylat (15.26 g, 117 mmol) und 4-Dimethylaminopyridin (8.9 g, 73 mmol) werden in Dichlormethan (300 ml) gelöst und mit einem Eisbad gekühlt. Eine Lösung von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (18 g, 87 mmol) in DCM (110 ml) wird zu der kalten Lösung tropfenweise zugegeben und danach über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das ausgefallene Harnstoffderivat abfiltriert und das Filtrat mit Dichlormethan gewaschen. Die resultierende Lösung wird zur Trocknung in einem Rotationsverdampfer gebracht und durch Säulenchromatographie (Hexan/Essigester 5:1) gereinigt. Das reine Produkt wird mit einer Ausbeute von 20 g (74%) erhalten.

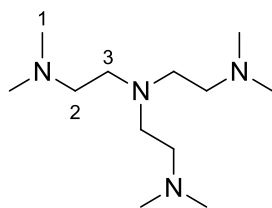


^1H NMR (CDCl_3): δ = 6.11 (dd, J = 1.6, 1.0 Hz, $1\text{H}_{9\text{cis}}$), 5.54 (p, J = 1.6 Hz, $1\text{H}_{9\text{trans}}$), 4.74 (t, J = 1.9 Hz, 2H_3), 4.39 (s, $4\text{H}_{6,6'}$), 4.33 (t, J = 1.9 Hz, 2H_2), 4.12 (s, 5H_1), 1.91 (dd, J = 1.6, 1.0 Hz, 3H_{10}) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3): δ = 171.49(C_5), 167.14(C_7), 136.01(C_8), 126.02(C_9), 71.42(C_3), 70.64(C_4), 70.19(C_2), 69.77(C_1), 62.66(C_6), 61.96($\text{C}_{6'}$), 18.31(C_{10}) ppm.

7.9 Atom-Transfer-Radikalische-Polymerisation

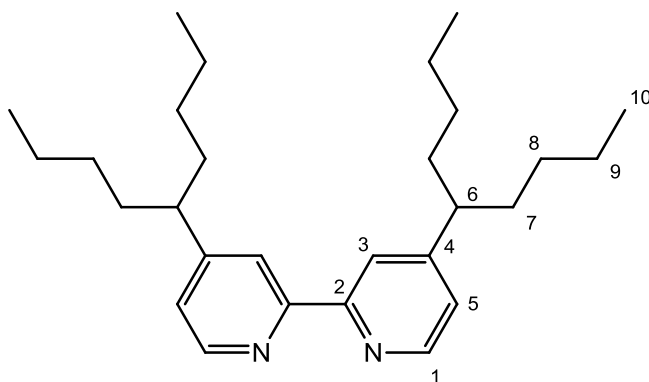
Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amin (Me_6TREN): In Anlehnung an die Literatur¹⁵⁶ wird Tris(2-aminoethyl)amin (TREN) (10 mL, 0.07 mol) in Eisessig (400 mL) und Acetonitril (400 mL) gelöst und mit wässriger Formaldehyd (163 mL, 2.46 mol) versetzt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf 0°C gekühlt und Natriumborhydrid (34 g, 0.9 mol) langsam hinzugefügt. Darauf wird das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach Beendigung der Reaktion wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand mit 3 M Natronlauge auf den pH-Wert von ca. 12 gebracht und das Produkt mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 13.53 g (84%) erhalten.



^1H NMR (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (dd, $J = 8.7, 6.0$ Hz, 6H_2), 2.32 (dd, $J = 8.7, 6.0$ Hz, 6H_3), 2.17 (s, 18H_1) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 57.50$ (C_2), 53.07 (C_3), 45.88 (C_1) ppm.

4,4'-Di(*nonan-5-yl*)-2,2'-bipyridin (*dNbpy*): In Anlehnung an die Literatur¹⁵⁷ wird zu einer Lösung aus Diisopropylamin (36 mL, 255 mmol, 4,7 eq.) in abs. THF (120 mL) *n*-BuLi ($c = 1,6 \text{ mmol}\cdot\text{mL}^{-1}$, 146 mL, 4.3 eq.) bei -78°C zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wird für 1,5 Stunden bei -78°C (fl. Stickstoff/Isopropanol) gerührt. Darauf wird eine Lösung aus 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin (10 g, 54 mmol, 1 eq.) in abs. THF (300 mL) bei -78°C langsam zugetropft und für weitere 45 min gerührt. Abschließend fügt man zu der dunkelroten Lösung 1-Brombutan (35.2 mL, 326 mmol, 6 eq.) schnell hinzu, entfernt das Kältebad und lässt über Nacht rühren. Es entsteht eine hellgrüne Lösung, die eingengt wird. Das erhaltene gelbe Öl wird über eine kurze Kieselgelsäule mit Hexan gereinigt. Das Produkt wird mit einer Ausbeute von 20 g (90%) erhalten.

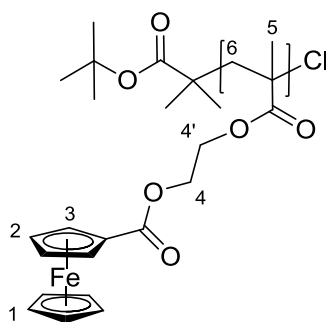


^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 8.58$ (dd, $J = 5.1, 0.5$ Hz, 2H_3), 8.24 (d, $J = 1.4$ Hz, 2H_1), 7.09 (dd, $J = 5.0, 1.7$ Hz, 2H_5), 2.60 (tt, $J = 8.8, 5.7$ Hz, 2H_6), $1.85 - 1.47$ (m, 8H_7), $1.40 - 0.97$ (m, $16\text{H}_{8,9}$), 0.82 (t, $J = 7.1$ Hz, 12H_{10}) ppm.

^{13}C NMR (CDCl_3): $\delta = 156.74$ (C_4), 156.36 (C_2), 149.13 (C_1), 123.13 (C_3), 120.88 (C_5), 46.15 (C_6), 36.15 (C_7), 29.94 (C_8), 22.89 (C_9), 14.11 (C_{10}) ppm.

Pfropfung von Polystyrolketten auf PS-Latices (Ansatz SI-ATRP1A): Zunächst wird Stickstoff durch eine Partikel-Dispersion in Anisol ($w=0.108$ mit 0.396 mmol Brom per 1 g Partikel) für eine $\frac{3}{4}$ Stunde hindurchgeleitet. Die Partikel-Dispersion (5 mL, 0.21 mmol Brom) und Styrol (5 mL, 52,8 mmol) werden mit Spritzen in den Schlenkkolben überführt. Die Lösung wird auf 90°C temperiert und die Reaktion durch sukzessiver Zugabe von $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{PMDETA})\text{Cl}_2]$ (0.2 M, 0.1 mL, 0.021 mmol) und $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Cl}]$ (0.2 M, 1 mL, 0.19 mmol) in Anisol gestartet. Nach einer Reaktionszeit von sechs Stunden bei 90°C werden die Partikel in Methanol ausgefällt. Zur Entfernung des Kupferkomplexes werden die Partikel wiederholt in THF gelöst und in Methanol gefällt bis keine weitere Färbung mehr zu erkennen ist. Der Umsatz beträgt 28,8% (ermittelt via $^1\text{H-NMR}$), die Molmasse beträgt $M_w(\text{gepfropfte Ketten})$ 13.5 kg mol^{-1} , PDI 1.25.

Homopolymerisation von FcMA: In einem Schlenkkolben versehen mit einem Rührstab wird unter einer Stickstoffatmosphäre FcMA (1 g, 2.92 mmol) in entgastem Anisol (3 ml) gelöst und mit entgastem tBbiB ($1.8 \mu\text{L}$, 0.010 mmol) über eine Spritze versetzt. Die Lösung wird auf 90°C temperiert und die Polymerisation durch Zugabe einer Lösung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Cl}]$ (0.05 M, 0.97 mL, 0.049 mmol) in Anisol initiiert. Zur Untersuchung der Polymerisationskinetik werden Aliquots aus dem Reaktionsgemisch entnommen und für $^1\text{H-NMR}$ -und GPC-Analyse aufgearbeitet. Die Reaktion wird nach 6 Stunden beendet. Zum Entfernen des Kupfer-Komplexes wird die Mischung über eine Aluminiumoxid-Säule mit THF als Elutionsmittel gereinigt. Das Polymer wird in Methanol ausgefällt, filtriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Polymer wird als gelbes Pulver erhalten (91% Ausbeute basierend auf den Monomerumsatz; $M_w(\text{GPC-MALLS})=130 \text{ kg mol}^{-1}$; $M_w/M_n=1.31$)



$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 4.85$ (s, H_3), 4.44 (s, $\text{H}_{4,4'}$), 4.36 (s, H_2), 4.23 (s, H_1), 1.87 (s, H_6), 1.41 - 0.86 (m, H_5) ppm.

Pfropfung von PFcMA auf PS-Latices: Durch die Partikel-Dispersion in Anisol (w=6.1% mit 0.11 mmol Brom pro 1 g Partikel) wird zunächst Stickstoff für eine Stunde durchgeleitet. In einem 25 mL Schlenkkolben ausgestattet mit einem magnetischen Rührstab und Septum wird FcMA (2.9 g, 8.48 mmol, 300 eq.) durch mehrmaliges evakuierend und begasen mit Stickstoff entgast. Anschließend wird eine sauerstofffrei Lösung aus tBbiB in Anisol (0,1 mL, 0.054 M, 0.005 mmol) und die Partikel-Dispersion (3.5 mL, 0.023 mmol Brom) mit Spritzen in den Schlenkkolben überführt. Das Reaktionsgemisch wird auf 90°C temperiert und die Polymerisation durch Zugabe einer Lösung von $[\text{Cu}^{\text{I}}(\text{PMDETA})\text{Cl}]$ (0.05 M, 2.9 mL, 0.14 mmol in Anisol) initiiert. Zur Untersuchung der Partikel und der Polymerisationskinetik werden Aliquots aus dem Reaktionsgemisch nach einer gewissen Zeit entnommen und in Methanol gefällt. Zur quantitativen Entfernung des freien PFcMA Homopolymer werden die Proben wiederholt in THF redispersiert und zentrifugiert bis die überstehende Lösung farblos ist (typischerweise nach 5-mal). Die Lösung aus freiem Homopolymer wird mit einem Spritzenfilter (Porengröße von 20 nm, Anotop 25, Whatman) für die GPC-Messung filtriert.

7.10 Surface-Initiated Nitroxide-Mediated Radical Polymerization

Exemplarisch Ansatz SI-NMRP1: Durch die Partikel-Dispersion in Anisol (w=3.5% mit 0.114 mmol Alkoxyamin pro 1 g Partikel) wird zunächst Stickstoff für eine Stunde hindurchgeleitet. In einem 50 mL Schlenkkolben ausgestattet mit einem magnetischen Rührstab und Septum wird das Alkoxyamin (**14**) (80 mg, 0.21 mmol) durch mehrmaliges evakuierend und begasen mit Stickstoff entgast. Anschließend wird die Partikel-Dispersion (30 mL, 0.116 mmol Alkoxyamin) und Styrol (30 mL, 316,7 mmol) mit Spritzen in den Schlenkkolben überführt. Die Polymerisation wird durch Temperierung des Reaktionsgemischs auf 120°C gestartet. Zur Untersuchung der Partikel und der Polymerisationskinetik werden Aliquots aus dem Reaktionsgemisch nach einer gewissen Zeit entnommen und in einem Eisbad abgekühlt. Zur quantitativen Entfernung des freien Polystyrols werden die Proben wiederholt zentrifugiert und in THF redispersiert bis die überstehende Lösung kein freies Homopolymer aufweist (typischerweise nach 5-7-mal). Die Lösung aus freiem Homopolymer wird mit einem Spritzenfilter (Porengröße von 20 nm, Anotop 25, Whatman) für die GPC-Messung filtriert. Der Umsatz beträgt 85% (ermittelt via $^1\text{H-NMR}$), die Molmasse beträgt $M_w(\text{freie Ketten})$ 75.3 kg mol⁻¹, PDI 1.22.

7.11 Analyse der Gefropften Ketten

0,2 g der Partikel werden in Toluol (60 ml) dispergiert, mit Methanol (4 ml) und *para*-Toluolsulfonsäure (40 mg) versetzt und das Gemisch wird für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Dispersion wird anschließend eingeeengt und das Polymer in Methanol ausgefällt. Die von den Partikeln abgelösten Polymerketten werden nach Redispergieren/Lösen des Niederschlags in THF mit einem Spritzenfilter (Porengröße von 20 nm, Anotop 25, Whatman) für die GPC-Messung filtriert.

8 Literaturverzeichnis

1. Tonhauser, C.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H. *Macromolecules* **2012**, 45, 3409 – 3418.
2. Staff, R. H.; Gallei, M.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Berger, R.; Landfester, K.; Crespy, D. *ACS Nano* **2012**, (submitted).
3. Knoll, W.; Advincula, R. C., *Functional Polymer Films: 2 Volume Set*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2011.
4. Papon, A.; Saalwaechter, K.; Schäler, K.; Guy, L.; Lequeux, F.; Montes, H. *Macromolecules* **2011**, 44, 913–922.
5. Papon, A.; Montes, H.; Lequeux, F.; Oberdisse, J.; Saalwaechter, K.; Guy, L. *Soft Matter* **2012**, 8, (4090–4096).
6. Tuteja, A.; Duxbury, P. M.; Mackay, M. E. *Physikal Review Letters* **2008**, 100, 077801.
7. Chevigny, C.; Jestin, J.; Gigmes, D.; Schweins, R.; Di-Cola, E.; Dalmas, F.; Bertin, D.; Boué, F. *Macromolecules* **2010**, 43, 4833-4837.
8. Ballauff, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204, 220.
9. Bayramoglu, G.; Karagoz, B.; Altintas, B.; Arica, M. Y.; Bicak, N. *Bioprocess. Biosyst. Eng.* **2011**, 34, 735.
10. Zheng, G.; Stöver, H. D. H. *Macromolecules* **2002**, 35, 6828.
11. Polzer, F.; Heigl, J.; Schneider, C.; Ballauff, M.; Borisov, O. V. *Macromolecules* **2011**, 44, 1654.
12. Ishizu, K.; Amir, I.; Okamoto, N.; Uchida, S.; Ozawa, M.; Chen, H. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, 353, 69.
13. Mittal, V.; Matsko, N. B.; Butte, A.; Morbidelli, M. *Polymer* **2007**, 48, 2806.
14. Ballauff, M.; Lu, Y. *Polymer* **2007**, 48, 1815.
15. Li, Y.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2008**, 41.
16. Maillard, D.; Kumar, S. K.; Rungta, A.; Benicewicz, B. C.; Prud'homme, R. E. *Nano Lett.* **2011**, 11, 4569.
17. Chen, T.; Ferris, R.; Zhang, J.; Ducker, R.; Zauscher, S. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, 94.
18. Barbey, R.; Lavanant, L.; Paripovic, D.; Schüwer, N.; Sugnaux, C.; Tugulu, S.; Klok, H.-A. *Chem. Rev.* **2009**, 109, 5437.
19. Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5174.
20. Whittell, G. R.; Manners, I. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 3439-3468.
21. Abd-El-Aziz, A. S.; Manners, I., *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*. Wiley-Interscience: Hoboken, NJ, 1997.
22. Manners, I., *Synthetic Metal-Containing Polymers*. VCH: Weinheim, Germany, 2004.

-
23. Wöhrle, D.; Pomogailo, A. D., *Metal Complexes and Metals in Macromolecules: Synthesis, Structure and Properties*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2003.
 24. Carraher, C. E.; Abd-El-Aziz, A. S.; Pittman, C.; Sheats, J.; Zeldin, M., *A Half Century of Metal and Metalloid Containing Polymers*. Wiley: New York, 2003.
 25. Smith, T. M.; Nelson, G. L. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, 17, 746.
 26. Bellas, V.; Rehahn, M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5082.
 27. Nakahata, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Nat. Commun.* **2011**, 511.
 28. Patel, H.; Li, X.; Karan, H. I. *Biosensors and Bioelectronics* **2003**, 18, 1073-1076.
 29. Gülce, A.; Gülce, H. *J. Biochem. Biophys. Methods* **2005**, 62, 81-92.
 30. Hempenius, M. A.; Cirimi, C.; Savio, F. L.; Song, J.; Vancso, G. J. *Macromol. Rapid Comm.* **2010**, 31, 772.
 31. Chevigny, C.; Jestin, J.; Gigmes, D.; Schweins, R.; Cola, E. D.; Dalmas, F.; Bertin, D.; Boué, F. *Macromolecules* **2010**, 43, 4833.
 32. Liao, W.-P.; Kuhl, T. L. *Macromolecules* **2012**, 45, 5766-5772.
 33. Mulder, D. J.; Kuhl, T. L. *Soft Matter* **2010**, 6, 5401-5407.
 34. HAMILTON, W. A.; SMITH, G. S.; ALCANTAR, N. A.; MAJEWSKI, J.; TOOMEY, R. G.; KUHL, T. L. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2004**, 42, 3290-3301.
 35. Rühle, J., Polymer Brushes: On the Way to Tailor-Made Surfaces. In *Polymer Brushes*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2004; pp 1-31.
 36. Krenkler, K. P.; Laible, R.; Hamann, K. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1976**, 53, 101-123
 37. Tsubokawa, N.; Hosoya, M.; Yanadori, K.; Sone, Y. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **1990**, 27, 445-457.
 38. Zajac, R.; Chakrabarti, A. *Physical Review E* **1995**, 52, 6536-6549.
 39. Kreer, T.; Metzger, S.; Müller, M.; Binder, K. *Journal of Chemical Physics* **2004**, 120, 4012-4023.
 40. Jordan, R., *Surface-Initiated Polymerization I*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag GmbH, 2006.
 41. Olivier, A.; Meyer, F.; Raquez, J.-M.; Damman, P.; Dubois, P. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, 37, 157.
 42. Radhakrishnan, B.; Ranjan, R.; Brittain, W. J. *Soft Matter* **2006**, 2, 386.
 43. Rowe, M. D.; Hammer, B. A. G.; Boyes, S. G. *Macromolecules* **2008**, 41, 4147.
 44. Yamamoto, S.; Pietrasik, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, 41, 7013.
 45. Ni, C.; Wang, W.; Zhu, C.; Huang, B.; Yao, B. *Soft Materials* **2010**, 8, 14.
 46. Ohno, K.; Akashi, T.; Huang, Y.; Tsujii, Y. *Macromolecules* **2010**, 43, 8805.
 47. Mazurowski, M.; Gallei, M.; Li, J.; Didzoleit, H.; Stühn, B.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2012**, DOI: 10.1021/ma3020195.


-
48. Ye, P.; Dong, H.; Zhong, M.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, 44, 2253.
 49. Li, Y.; Benicewicz, B. C. *Macromolecules* **2008**, 41, 7986.
 50. Nebhani, L.; Sinnwell, S.; Inglis, A. J.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, 29, 1431.
 51. Barner, L. *Adv. Mat.* **2009**, 21, 2547.
 52. Tsujii, Y.; Ejaz, M.; Sato, K.; Goto, A.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2001**, 34, 8872.
 53. Blas, H.; Save, M.; Boissière, C.; Sanchez, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 2577.
 54. Robbes, A.-S.; Cousin, F.; Meneau, F.; Chevigny, C.; Gigmes, D.; Fresnais, J.; Schweinse, R.; Jestin, J. *Soft Matter* **2012**, 8, 3407.
 55. Ghannama, L.; Billon, L. *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 374, 237.
 56. Parvol, J.; Montfort, J.-P.; Reiter, G.; Borisov, O.; Billon, L. *Polymer* **2006**, 47, 972.
 57. Bian, K.; Cunningham, M. F. *Polymer* **2006**, 47, 5744.
 58. Brinks, M. K.; Studer, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1043.
 59. Bian, K.; Cunningham, M. F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 2145.
 60. Bartholome, C.; Beyou, E.; Bourgeat-Lami, E.; Chaumont, P.; Lefebvre, F.; Zydowicz, N. *Macromolecules* **2005**, 38, 1099.
 61. Jhaveri, S. B.; Koylu, D.; Maschke, D.; Carter, K. R. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 1575–1584.
 62. Szwarc, M.; Rembaum, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1956**, 22, 189.
 63. Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
 64. Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K., *Controlled and Living Polymerizations*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2009.
 65. Matyjaszewski, K.; Müller, A. H. E. *Macromolecular Nomenclature Note No. 12*.
 66. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, 82, 483–491.
 67. Kwak, Y.; Nicolay, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, 41, (18), 6602–6604.
 68. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, 58, 379–410.
 69. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, 669–692.
 70. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, 62, 1402–1472.
 71. Jiang, X.; Zhong, G.; Horton, J. M.; Jin, N.; Zhu, L.; Zhao, B. *Macromolecules* **2010**, 43, (12), 5387–5395.
 72. Jiang, X.; Zhao, B.; Zhong, G.; Jin, N.; Horton, J. M.; Zhu, L.; Hafner, R. S.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2010**, 43, (19), 8209–8217.
 73. Bao, C.; Tang, S.; Horton, J. M.; Jiang, X.; Tang, P.; Qiu, F.; Zhu, L.; Zhao, B. *Macromolecules* **2012**, 45, (19), 8027–8036.

-
74. Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. 135280, 1985.
 75. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, 26, 2987–2988.
 76. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3661 – 3688.
 77. Sciannamea, V.; Jérôme, R.; Detrembleur, C. *Chem. Rev.* **2008**, 108, (1104-1126).
 78. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40, 2189–2198.
 79. Johnson, C. H. J.; Moad, G.; Solomon, D. H.; Spurling, T. H.; Vearing, D. J. *Aust. J. Chem.* **1990**, 43, 1215–1230.
 80. Tang, W.; Fukuda, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, 39, 4332 - 4337.
 81. Fischer, H. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, 37, 1885 -1901.
 82. Ohno, K. T., Y.; Miyamoto, T.; Fukuda, T.; Goto, M.; Kobayashi, K.; Akaike, T. *Macromolecules* **1998**, 31, 1064 - 1069.
 83. Marc Husseman, E. E. M., Molly McNamara, Mathew Mate, David Mecerreyes, Didier G. Benoit, James L. Hedrick, Paul Mansky, E. Huang, Thomas P. Russell, Craig J. Hawker. *Macromolecules* **1999**, 32, 1424 - 1431.
 84. C. Devaux, J. P. C. a., E. Beyou, Ph. Chaumont. *Eur. Phys. J. E* **2002**, 7, 345–352
 85. Samuel Voccia, C. J., Christophe Detrembleur, Philippe Leclere, Rachel Gouttebaron, Michel Hecq, Bernard Gilbert, Roberto Lazzaroni, Robert Jerome. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 923 - 927.
 86. C. Bartholome, E. B., E. Bourgeat-Lami, P. Chaumont, N. Zydowicz. *Macromolecules* **2003**, 36, 7946 - 7952.
 87. Marion K. Brinks, A. S. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, 1043–1057.
 88. Wang, J. S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
 89. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashim, T. *Macromolecules* **1995**, 28, 1721.
 90. Percec, V.; Barboiu, B. *Macromolecules* **1995**, 28, (23), 7970-7972.
 91. Singleton, D. A.; Nowlan, D. T.; Jahed, N.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, (8609).
 92. Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, 45, 4015.
 93. Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 2921 – 2990.
 94. Zhong, M.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2011**, 44, 2668 – 2677.
 95. Peng, C.-H.; Kong, J.; Seeliger, F.; Matyjaszewski, K. |*Macromolecules* **2011**, 44, 7546 – 7557.
 96. di Lena, F.; Matyjaszewski, K. *Progress in Polymer Science* **2010**, 35, (8), 959-1021.
 97. Ejaz, M.; Yamamoto, S.; Ohno, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1998**, 31, (17), 5934-5936.
 98. Hui, C. M.; Pietrasik, J.; Schmitt, M.; Mahoney, C.; Choi, J.; Bockstaller, M. R.; Matyjaszewski, K. *Chemistry of Materials* **2014**, 26, (1), 745-762.

-
-
99. Matyjaszewski, K.; Miller, P. J.; Shukla, N.; Immaraporn, B.; Gelman, A.; Luokala, B. B.; Siclován, T. M.; Kickelbick, G.; Vallant, T.; Hoffmann, H.; Pakula, T. *Macromolecules* **1999**, 32, (26), 8716-8724.
100. Pyun, J.; Jia, S.; Kowalewski, T.; Patterson, G. D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, 36, (14), 5094-5104.
101. Fukuda, T. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, 42, (19), 4743-4755.
102. Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 329–385.
103. Moh, L. C. H.; Losego, M. D.; Braun, P. V. *Langmuir* **2011**, 27, 3698 – 3702.
104. Tsujii, Y.; Ohno, K.; Yamamoto, S.; Goto, A.; Fukuda, T. *Adv Polym Sci* **2006**, 197, 1–45.
105. Zhao, B.; Brittain, W. J. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 677.
106. Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schadler, L.; Kumar, S. K. *Macromolecules* **2010**, 43, 1564.
107. Milner, S. T. *Science* **1991**, 251, (Milner, S. T. (1991) Polymer Brushes. *Science* 251, 905–914), 905.
108. Binder, K.; Milchev, A. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2012**, 50, 1515–1555.
109. Wu, T.; Efimenko, K.; Vlcek, P.; Subr, V.; Genzer, J. *Macromolecules* **2003**, 36, 2448 - 2453.
110. Gennes, P. G. d. *Macromolecules* **1980**, 13, 1069-1075
111. Alexander, S. *J. Phys. (France)* **1977**, 38, 983-987.
112. Lai, P.; Halperin, A. *Macromolecules* **1991**, 24, 4901-4982
113. Yamamoto, S.; Ejaz, M.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2000**, 33, 5608 - 5612.
114. Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules* **1988**, 21, 2610.
115. Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Europhys. Lett.* **1988**, 5, 413.
116. Milner, S. T.; Witten, T. A.; Cates, M. E. *Macromolecules* **1989**, 22, 853.
117. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V.; Priamitsyn, V. A. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, 137, 495.
118. Daoud, M.; Cotton, J. *J. Phys. (Paris)* **1982**, 43, 531 – 538.
119. Ohno, K.; Morinaga, T.; Takeno, S.; Tsujii, Y.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2007**, 40, 9143 - 9150.
120. Grünewald, T. A.; Lassenberger, A.; van Oostrum, P. D. J.; Rennhofer, H.; Zirbs, R.; Capone, B.; Vonderhaid, I.; Amenitsch, H.; Lichtenegger, H. C.; Reimhult, E. *Chemistry of Materials* **2015**, 27, (13), 4763-4771.
121. Dukes, D.; Li, Y.; Lewis, S.; Benicewicz, B.; Schadler, L.; Kumar, S. K. *Macromolecules* **2010**, 43, (43), 1564–1570.
122. Savin, D. A.; Pyun, J.; Patterson, G. D.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2002**, 40, 2667.
123. Prucker, O.; Rühle, J. *Macromolecules* **1998**, 31, 602.

-
124. Prucker, O.; R  he, J. *Macromolecules* **1998**, 14, 6893.
125. Böttcher, H.; Hallensleben, M. L.; Nu  , S.; Wurm, H. *Polym. Bull.* **2000**, 44, 223.
126. Nordborg, A.; Lim, F.; Shchukarev, A.; Irgum, K. *J. Sep. Sci.* **2008**, 31, 2143.
127. Chakkalakal, G. L.; Alexandre, M.; Abetz, C.; Boschetti-de-Fierro, A.; Abetz, V. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 513.
128. Kaupp, M.; Vogt, A. P.; Natterodt, J. C.; Trouillet, V.; Gruendling, T.; Hofe, T.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C. *Polym. Chem.* **2012**, 3, 2605.
129. Goldmann, A. S.; Walther, A.; Nebhani, L.; Joso, R.; Ernst, D.; Loos, K.; Barner-Kowollik, C.; Barner, L.; M  ller, A. H. E. *Macromolecules* **2009**, 42, 3707.
130. Gaborieau, M.; Nebhani, L.; Graf, R.; Barner, L.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2010**, 43, 3868.
131. Kwak, Y.; Nicolay, R.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2009**, 42, 3738.
132. Vosloo, J. J.; Wet-Roos, D. D.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D. *Macromolecules* **2002**, 35, 4894.
133. K. Matyjaszewski; S. G. Gaynor; A. Kulfan; Podwika, M. *Macromolecules* **1997**, 30, 5192.
134. Brittain, W. J.; Minko, S. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, 45, 3505.
135. Eckert, T.; Bartsch, E. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 125701.
136. H. Esaki, F. A., M. Umemura, M. Kato, T. Maegawa, Y. Monguchi, H. Sajiki. *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 4052 – 4063.
137. M. Hesse, H. M., B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Thieme: Stuttgart, 2005.
138. X. Jiang, M. S., Y. Tang, C. Li. *Tetrahedron Letters* **2005**, 46, 487–489.
139. Kim, C. J. Grafted polymers on spherical nanoparticles in solution and in polymer melts. TU Darmstadt, 2014.
140. Gravert, D. J.; Datta, A.; Wentworth, P.; Janda, K. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9481.
141. Ghani, M. A. A.; Abdallah, D.; Kazmaier, P. M.; Keoshkerian, B.; Bunzel, E. *Can. J. Chem.* **2004**, 82, 1403.
142. Chevigny, C.; Dalmas, F.; Di Cola, E.; Gigmes, D.; Bertin, D.; Boué, F.; Jestin, J. *Macromolecules* **2011**, 44, (1), 122-133.
143. Hardy, C. G.; Ren, L.; Zhang, J.; Tang, C. *Israel J. Chem.* **2012**, 52, 230.
144. Feng, C.; Shen, Z.; Yang, D.; Li, Y.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **2009**, 47, 4346.
145. Zhai, S.; Shang, J.; Yang, D.; Wang, S.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *J Polym Sci Part A: Polym Chem* **2012**, 50, 811–820.

-
146. Hardy, C. G.; Ren, L.; Tamboue, T. C.; Tang, C. J. *Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, 1409.
147. Herfurth, C.; Voll, D.; Buller, J.; Weiss, J.; Barner-Kowollik, C.; Laschewsky, A. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2012**, 50, 108.
148. Kim, B. Y.; Ratcliff, E. L.; Armstrong, N. R.; Kowalewski, T.; Pyun, J. *Langmuir* **2010**, 26, 2083.
149. Breit, B.; Breuninger, D. *Synthesis* **2005**, 16, 2782.
150. Gallei, M.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromolecules* **2010**, 43, 1844.
151. Gallei, M.; Tockner, S.; Klein, R.; Rehahn, M. *Macromol. Rap. Comm.* **2010**, 31, 889.
152. Tonhauser, C.; Mazurowski, M.; Rehahn, M.; Gallei, M.; Frey, H. *Macromolecules* **2012**, 45, 3409.
153. Giannotti, M. I.; Lv, H.; Ma, Y.; Steenvoorden, M. P.; Overweg, A. R.; Roerdink, M.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J. *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2005**, 15, 527.
154. Xu, Y.; Yuan, J.; Fang, B.; Drechsler, M.; Müllner, M.; Bolisetty, S.; Ballauff, M.; Müller, A. H. E. *Adv. Funct. Mat.* **2010**, 20, 4182.
155. Mehlhase, S.; Schafer, C. G.; Morsbach, J.; Schmidt, L.; Klein, R.; Frey, H.; Gallei, M. *RSC Advances* **2014**, 4, (78), 41348-41352.
156. G. J. P. Britovsek, J. E., A. J. P. White *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8125-8134.
157. el Torki, F. M.; Schmehl, R. H.; Reed, W. F. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* **1989**, 85, (2), 349-362.



Markus Mazurowski
Weisenauer Str. 2
65462 Ginsheim-Gustavsburg

Ginsheim, den 31.01.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Markus Mazurowski

Markus Mazurowski
Weisenauer Str. 2
65462 Ginsheim-Gustavsburg

Ginsheim, den 31.01.2016

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Markus Mazurowski

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

geboren am 9. Dezember 1979 in Mainz, verheiratet, zwei Töchter

Berufserfahrung

seit 04/2013 Projektleiter am Fraunhofer-Institut für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF in der Gruppe Additivierung.

Akademische Ausbildung

12/2008 – 12/2012 Promotionsstudent in Makromolekularer Chemie an der TU-Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn.
Abschluss im April 2016.
Thema: „Polymerbürsten-dekorierte Nanopartikel“

10/2002 – 09/2008 Chemie Studium an der TU-Darmstadt

09/2008 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. M. Rehahn
Thema: „Synthese von perdeuterierten Polymeren zur Untersuchung von Struktureigenschaften in Lösung und am Festkörper“
Abschluss: Dipl.-Ing. Chemie

10/2005 - 02/2008 Hauptstudium
Vertiefung in Makromolekularer Chemie und Technischer Chemie

10/2002 - 10/2005 Grundstudium

08/2003 - 11/2008 Wissenschaftliche Hilfskraft in der Abteilung Chemie am deutschen Kunststoffinstitut (DKI)

Schulische Ausbildung und Zivildienst

10/2001 - 07/2002 Caritas Altenzentrum Maria König Mainz

08/2000 - 06/2001 Kerschensteinerschule Wiesbaden

Abschluss: Chemisch-technischer Assistent (CTA)

08/1997 - 05/2000 Friedrich-List-Schule Berufliches Gymnasium Wiesbaden Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Markus Mazurowski